Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

П.А. Галушков

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс
для студентов специальности 1-48 01 03
«Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов»

Новополоцк
ПГУ
2009

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73
Г15

Рекомендовано к изданию методической комиссией
технологического факультета
в качестве учебно-методического комплекса
(протокол № 9 от 8 июля 2008 г.)

РЕЦЕНЗЕНТЫ:
канд. хим. наук, доц. кафедры химии УО «ВГУ» С. И. КУЛИЕВ;
канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой химии УО «ПГУ» Е. В. МОЛОТОК

Галушков, П. А.

Г15 Неорганическая химия : учеб.-метод. комплекс для студентов спец. 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» / П. А. Галушков. – Новополоцк : ПГУ, 2009. – 364 с.

ISBN 978-985-418-882-9.

Представлен материал, предусмотренный типовой программой по дисциплине «Неорганическая химия». Включает конспект лекций, методические материалы для подготовки к практическим занятиям, лабораторный практикум, контрольные вопросы, образцы тестов, список литературы.

Предназначен для студентов химико-технологических специальностей вузов. Может быть полезен научным работникам, аспирантам, специалистам предприятий.

УДК 546(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 978-985-418-882-9

© Галушков П. А., 2009
© УО «Полоцкий государственный университет», 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методический комплекс разработан в соответствии с типовой учебной программой по неорганической химии для химико-технологических специальностей, утвержденной Министерством образования Республики Беларусь 30.07.2002 (регистрационный номер ТД-233/тип) и рабочей программой по неорганической химии для специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», определяющими цели, задачи и содержание преподавания неорганической химии.

Цель преподавания неорганической химии состоит в том, чтобы в максимально возможной степени содействовать формированию инженеров-химиков-технологов широкого профиля, способных оперативно решать сложные практические проблемы современной химической и нефтехимической технологии.

Задача курса – освоение студентами основ неорганического синтеза на базе химической энергетики, кинетики и периодического закона в процессе систематического обзора свойств элементов и их соединений в последовательности: sp-элементы (главные подгруппы), sd-элементы (побочные подгруппы), sdf-элементы (лантаноиды и актиноиды).

После изучения курса неорганической химии студенты должны:

– **знать:**

связь между положением химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева и его свойствами, общие закономерности изменения свойств химических элементов и их соединений в группах и периодах; нахождение в природе; способы получения; свойства элементов и их наиболее важных соединений; характер изменения свойств бинарных соединений по типу химической связи; общие принципы неорганического синтеза; вопросы охраны окружающей среды; о безотходных технологиях и комплексном использовании природного сырья;

– **уметь**:

на основании положения данного химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева предсказывать основные химические и физические свойства элемента и возможность существования соединений и их свойств; выявлять общие закономерности и различия; объяснять их на основании знаний о строении атома и химической связи; использовать термодинамические характеристики для решения вопроса об устойчивости и возможности получения соединения; определять его свойства, очищать вещества от примесей; работать с токсичными веществами и соблюдать

меры предосторожности при контакте с ними; предлагать мероприятия по защите окружающей среды для конкретных технологических процессов; разрабатывать схемы безотходной технологии получения неорганических веществ.

Столь обширные требования к знаниям и умениям студентов в области неорганической химии предполагают соответствующее информационное обеспечение

Весь лекционный курс разделен на темы, включающие материал по подгруппам химических элементов. Исключение составляют водород и d-элементы (VIII) группы, которые разделены на семейства железа и платины. Каждая лекция завершается перечнем вопросов для самоконтроля, которые позволяют студентам самостоятельно проверить свои знания. Формированию навыков и умений самостоятельно решать различные химические задания помогут методические материалы для подготовки к практическим занятиям, в которых разобраны решения наиболее типичных заданий и показана логика построения правильного ответа. Эти методические материалы иллюстрируют важную роль межпредметных связей, особенно между дисциплинами «Теоретические основы химии» и «Неорганическая химия».

Лабораторный практикум состоит из 10 лабораторных работ, которые включают опыты, позволяющие убедиться в проявлении тех или иных свойств веществ, их превращений, влияния различных факторов на химические реакции. Кроме того, в практикуме предусмотрены синтезы шести химических соединений.

Для более глубокого и детального изучения неорганической химии приведен список основной и дополнительной литературы.

Составитель выражает благодарность ассистенту кафедры химии Л.И. Линник за помощь в оформлении УМК и выборе условий проведения опытов.

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Неорганическая химия – одна из дисциплин химического профиля, закладывающая фундамент общей химической подготовки выпускника химико-технологической специальности. Современная неорганическая химия существенно изменила свою структуру и содержание. В последнее время происходит процесс ее дифференциации с выделением в самостоятельные научные направления химии отдельных элементов и одновременно наблюдается усиление взаимосвязи неорганической и органической химии, в частности, в комплексных соединениях; интенсивно развивается бионеорганическая химия, возрастает роль неорганических макромолекулярных веществ (неорганических полимеров). Современные методы синтеза позволили существенно расширить ассортимент неорганических соединений, представляющий интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Большое значение для химической и нефтехимической промышленности имеют неорганические катализаторы, защитные покрытия, новые материалы и реагенты.

Неорганическая химия охватывает широкую область химических объектов. Помимо более сотни химических элементов, различающихся своими свойствами, ей приходится иметь дело еще и с бесчисленным количеством соединений, образующихся в результате взаимной комбинации элементов.

Поэтому наиболее рациональным способом изучения неорганической химии является поиск общих закономерностей на основе периодической системы Д.И. Менделеева, теорий электронного строения атома, химической связи, газообразного, жидкого и твердого состояния веществ и их смесей, учения о химических процессах. Такой подход позволяет не только объяснить строение и свойства неорганических соединений, но и прогнозировать возможность получения новых соединений с заданными свойствами.

Периодический закон и построенная на его основе периодическая система химических элементов позволяют целенаправленно и осознанно изучать и систематизировать огромное количество фактического материала современной неорганической химии.

Квантово-механические представления об электронном строении атомов дают возможность не только раскрыть физический смысл периодического закона и проанализировать структуру периодической системы, но и объяснить причины немонотонного характера изменения свойств элементов в периодах, группах, подгруппах.

При изучении дисциплины «Теоретические основы химии» рассмотрены этапы развития периодического закона и периодической системы,

раскрыт их физический смысл, даны представления о групповой и типовой аналогии, электронной аналогии, кайносимметрии, вторичной и внутренней периодичности, вертикальной, горизонтальной и диагональной периодичности. Поэтому нет необходимости подробно рассматривать этот материал.

Так как периодический закон является фундаментальным законом природы, отражающим единство количественной (заряд ядра, число электронов, атомная масса) и качественной (распределение электронов, совокупность свойств) характеристик элементов, то их совокупность должна однозначно определять положение элемента в ПСМ и, наоборот, исходя из положения элемента в ПСМ можно получить значительную информацию о нем. Эта информация будет более полной, если выявить общие закономерности в изменении свойств в периодах, группах, подгруппах.

В периодах слева направо увеличивается заряд ядра и возрастает число электронов, что приводит к усилению электростатического взаимодействия между ними, а, следовательно, к уменьшению атомного радиуса и увеличению энергии ионизации.

Учет электронного строения атомов позволяет выявить в пределах периода более тонкий характер изменения свойств, а именно: внутреннюю и горизонтальную периодичность, более плавное изменение атомного радиуса и энергии ионизации в рядах d- и f-элементов.

Проявление этих закономерностей можно наблюдать, например, на зависимости энергии ионизации (рис. 1), максимальной степени окисления (рис. 2) и энергии металлической связи (рис. 3) от порядкового номера элемента.

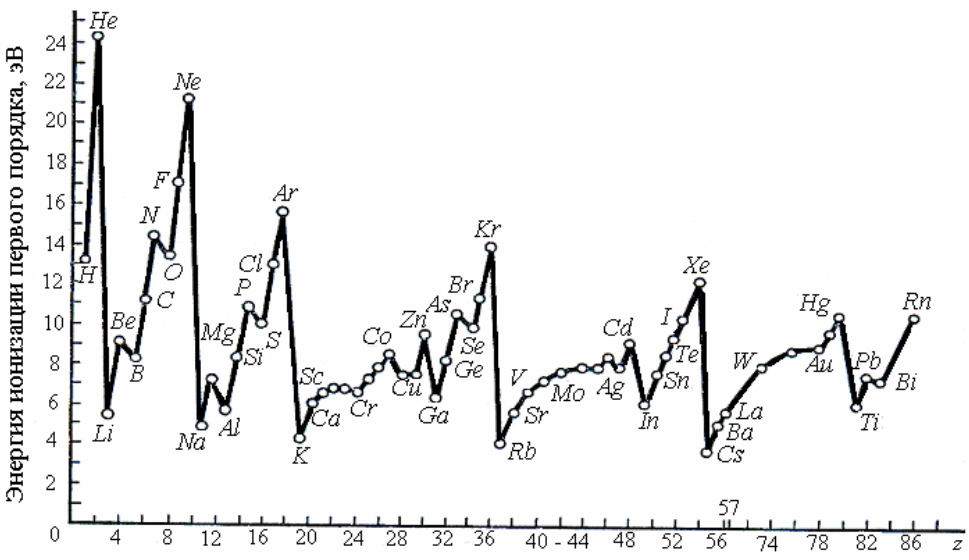


Рис. 1. Зависимость ионизационных потенциалов атомов от порядкового номера

Внутренняя периодичность наиболее четко проявляется во 2-м и 3-м периодах (см. рис. 1). У элементов *B*, *Al*, *O*, *S* энергии ионизации несколько ниже, чем у предшествующих им элементов. Для *B* и *Al* эта аномалия объясняется эффектом экранирования заряда ядра ns^2-электронами, что приводит к ослаблению влияния ядра на np^1-электрон, а для *O* и *S* – эффектом отталкивания при образовании первой электронной пары на np-орбиталях. Плавное изменение радиуса в рядах d- и f-элементов связано с заполнением электронами (n – 1)d- и (n – 2)f-орбиталей внутренних оболочек. По мере заполнения внутренних d- и f-орбиталей радиус атома уменьшается из-за усиления электростатического взаимодействия между ядром и электронами. Это явление получило название d-сжатия (для d-элементов) и f-сжатия (для f-элементов). На характер изменения энергии ионизации в рядах d- и f-элементов влияют две противоположно направленные тенденции.

С одной стороны, заполняющиеся внутренние d- и f-орбитали по мере увеличения в них числа электронов способствуют экранированию внешних ns-электронов, в силу чего их связь с ядром должна ослабляться. С другой стороны, рост числа электронов во внутренних оболочках приводит к уменьшению атомного радиуса, а, значит, связь внешних электронов с ядром должна усиливаться. В результате наблюдается достаточно плавное изменение энергии ионизации в рядах d-элементов в пределах периода.

Для выявления внутренней периодичности в ряду d-элементов необходимо рассматривать характер изменения энергии отрыва 3-го электрона ($E_{ИЗ}$), который находится на (n – 1)d-орбитали. Действительно, для 3d- и 4d-элементов отчетливо просматриваются две пятерки элементов с монотонным изменением $E_{ИЗ}$, причем при переходе от 5-го к 6-му элементу ($Mn \rightarrow Fe, Tc \rightarrow Ru$) третья энергия ионизации скачкообразно уменьшается (33,7 – 30,6; 29,5 – 28,5 эВ). В рядах f-элементов также четко просматривается внутренняя периодичность, а весь ряд из 14 элементов разделяется на две семерки, для которых характерно монотонное изменение третьих энергий ионизации.

Внутреннюю периодичность можно рассматривать как следствие заполнения энергетически вырожденных p-, d- и f-орбиталей электронами в соответствии с правилом Хунда, причем повышенной стабильностью обладают вакантные (p^0, d^0, f^0), полностью завершенные (p^6, d^{10}, f^{14}), а также наполовину завершенные (p^3, d^5, f^7) орбитали.

В пределах каждого периода с изменением порядкового номера элемента проявляется также горизонтальная периодичность, которая заключается в появлении максимальных и минимальных значений физико-химических свойств простых веществ и их соединений. Этот вид перио-

дичности наблюдается, например, в характере изменения максимальной степени окисления, энергии металлической связи.

Кривая изменения максимальной положительной степени окисления имеет периодический характер в зависимости от порядкового номера элемента. В пределах каждого большого периода эта зависимость представляется сложной и своеобразной (см. рис. 2).

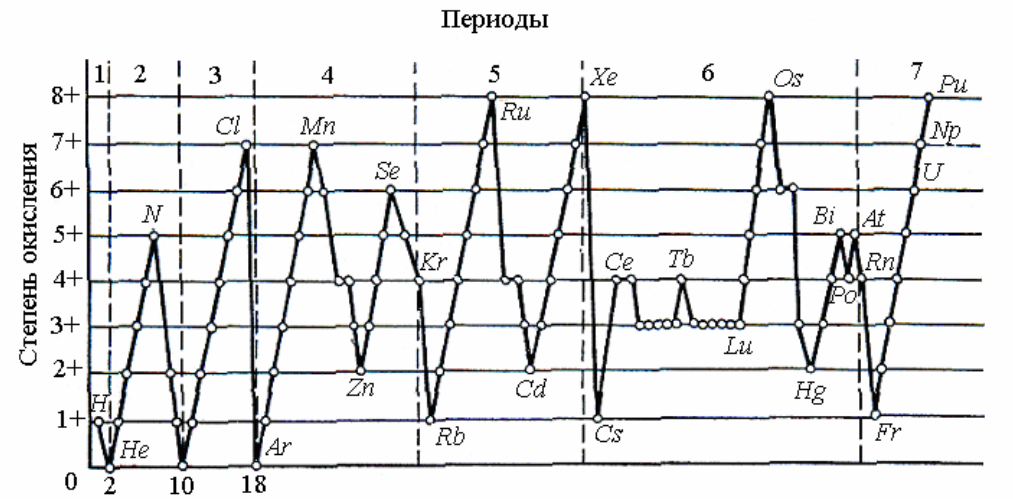


Рис. 2. Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового номера элемента

Зависимость энергии металлической связи от положения элемента в периодической системе Д.И. Менделеева носит экстремальный характер (см. рис. 3).

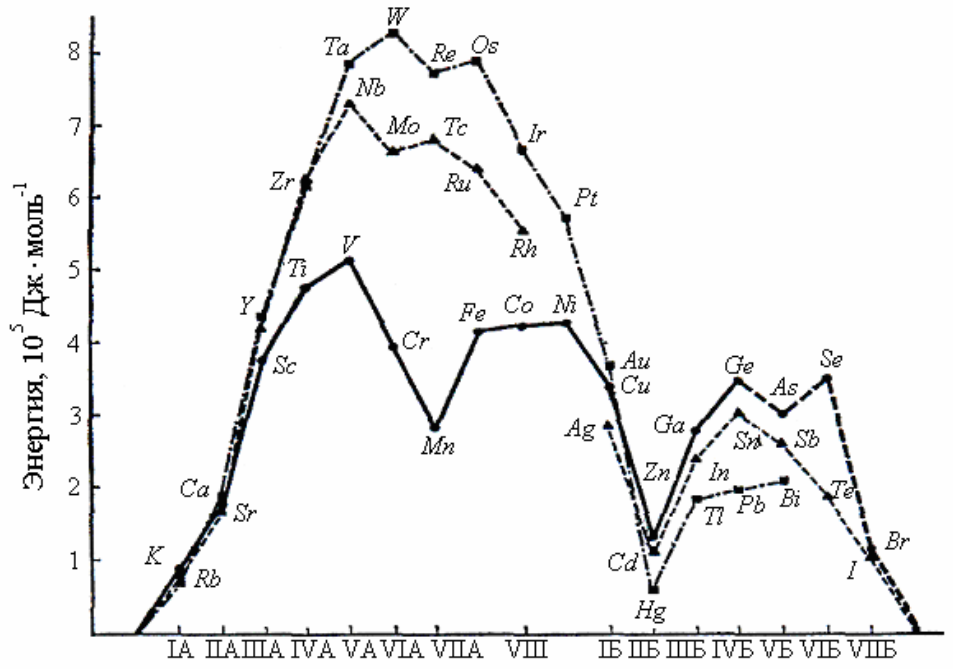


Рис. 3. Зависимость энергии металлической связи от положения элементов в периодической системе

Приняв благородные газы за нулевую отметку, получаем два больших максимума с минимумом между ними, соответствующим подгруппе IIB. Большой пик соответствует области подгрупп VB – VIB и меньший – подгруппам IVA – VA.

Эту зависимость Дж. С. Гриффитс объясняет следующим образом. Для образования связи от каждого атома требуется один электрон, причем в том случае, когда (n – 1)d- и ns-орбитали в сумме дадут 6 неспаренных электронов, число ковалентных связей достигает максимума. Именно так можно объяснить появление пика в области подгруппы VIB, поскольку при увеличении числа электронов сверх шести количество неспаренных электронов на d-орбиталях будет уменьшаться за счет спаривания, значит, и энергия связи также начнет уменьшаться.

У элементов подгруппы IIB, имеющих конфигурацию $(n - 1)d^{10}ns^2$, прочность связи будет в значительной степени ослаблена из-за отсутствия неспаренных электронов. Увеличение числа неспаренных электронов на np-орбитали до трех у элементов группы VA приводит к появлению второго максимума на зависимости энергии металлической связи от положения элемента в ПСМ. В периодах также наблюдается немонотонный характер изменения энергетического различия внешних ns- и np-орбиталей (табл. 1), что существенно отражается на свойствах химических элементов и их соединений.

Таблица 1

Энергетическое различие (эВ) внешних s- и p-орбиталей атомов элементов главных подгрупп

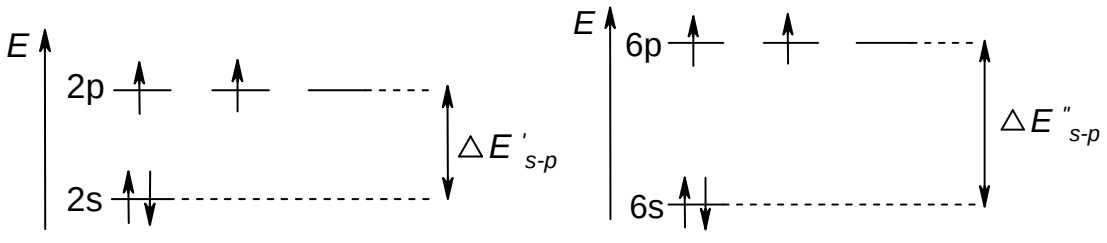
Период	Группа							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
2	*Li*	*Be*	*B*	*C*	N	*O*	*F*	*Ne*
	1,9	2,8	4,6	5,3	6,0	14,9	20,4	26,8
3	*Na*	Mg	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*Ar*
	2,1	2,7	4,5	5,2	5,6	9,8	11,6	13,5
4	*K*	*Ca*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*	*Kr*
	-	-	5,9	6,7	6,8	10,4	12,0	13,2
5			*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*I*	*Xe*
			5,2	5,8	6,6	8,8	10,1	-
6			*Tl*	*Pb*	*Bi*	*Po*	*At*	*Rn*
			(7)	(9)	(10)	(12)	(16)	-

Период можно разделить на три части (см. табл. 1). В первую входят элементы IA и IIA групп (электронные конфигурации ns^1 и ns^2), во вторую – элементы IIIA – VA групп (электронные конфигурации np^1, np^2, np^3) и в третью – элементы VIA – VIIIA групп (электронные конфигурации np^4, np^5, np^6). С увеличением номера периода энергетическое различие внешних s- и p-орбиталей в периоде изменяется более плавно.

В состав групп в ПСМ входят s- и d-элементы или p- и d-элементы. Причем s- и p-элементы образуют главные подгруппы (группы А), а d-элементы – побочные подгруппы (группы В). Так как в атомах d-элементов происходит заполнение (n – 1)d-орбиталей, их свойства существенно отличаются от свойств элементов главных подгрупп. В главных подгруппах (группах А) атомный радиус сверху вниз существенно увеличивается, что приводит к уменьшению энергии ионизации. В побочных подгруппах сверху вниз атомный радиус заметно увеличивается при переходе от элементов 4-го к элементам 5-го периода, а при переходе от элементов 5-го периода к элементам 6-го периода он практически не изменяется (за исключением d-элементов IIIB группы).

Это является следствием проявления эффектов d- и f-сжатия. Первая энергия ионизации в побочных подгруппах сверху вниз увеличивается, несмотря на увеличение атомного радиуса. Это связано с проявлением эффекта проникновения ns-электронов под экран $3d^{10}$ у элементов 4-го периода и двойной экран $5d^{10}$ и $4f^{14}$ у элементов 6-го периода.

В группах сверху вниз энергетическое различие ns- и np-орбиталей в общем возрастает (см. табл. 1), но при этом энергетическое различие (n – 1)d и ns-орбиталей уменьшается. Вот почему в главных подгруппах сверху вниз характерная положительная степень окисления уменьшается, а в побочных, наоборот, возрастает. Например, если сравнить ΔE_{s-p} для углерода и свинца (рис. 4), то становится понятно, почему для углерода характерна степень окисления +4, а для свинца +2. У свинца $6s^2$-электроны связаны с ядром значительно сильнее, чем $6p^2$-электроны из-за значительного энергетического различия 6s- и 6p-орбиталей, поэтому удаление двух электронов с 6p-орбиталей энергетически более выгодно, чем удаление четырех.



а) $\Delta E'_{s-p} = 5{,}3$ *эВ* *б*) $\Delta E''_{s-p} = 9$ *эВ*

Рис. 4. Энергетическое различие ΔE_{s-p} внешних s- и p-орбиталей атомов углерода (*а*) и свинца (*б*)

Вот почему соединения *Pb*(IV) достаточно сильные окислители, а соединения *C*(IV) такими свойствами не обладают. В побочных подгруппах валентные электроны находятся на (n – 1)d- и ns-орбиталях. Вследствие уменьшения энергетического различия (n – 1)d- и ns-орбиталей сверху вниз характерная положительная степень окисления в побочных подгруппах повышается. Таким образом, сверху вниз в главных подгруппах характерная положительная степень окисления понижается, а в побочных подгруппах, наоборот, повышается.

В пределах главных подгрупп проявляется вторичная периодичность. Это явление можно продемонстрировать на примере изменения суммарной энергии ионизации в группе IVA (рис. 5).

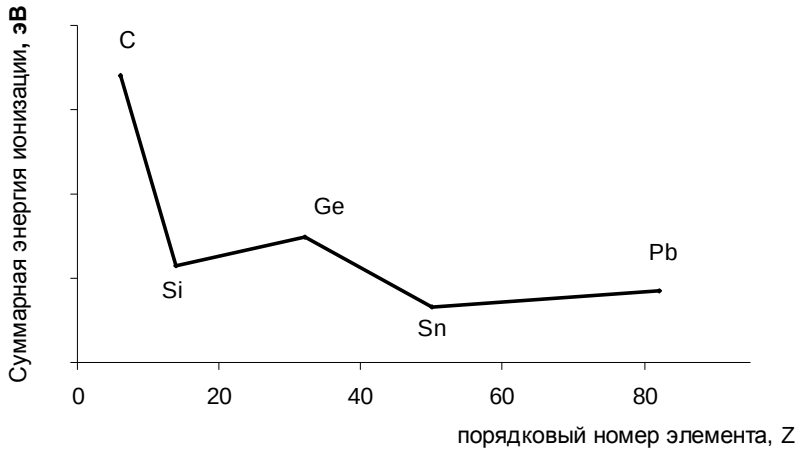


Рис. 5. Зависимость суммарной энергии ионизации ($E_{И1} + E_{И2} + E_{И3} + E_{И4}$) от порядкового номера (Z) элементов главной подгруппы IV группы

Немонотонность в изменении энергии ионизации в ряду $C - Si - Ge - Sn - Pb$ можно объяснить, используя понятие об эффекте проникновения внешних электронов под экран $3d^{10}$ у *Ge* и двойной экран $4f^{14}$ и $5d^{10}$ – у свинца. Это приводит к повышению $\sum (E_И)_i$ у *Ge* и *Pb*.

При рассмотрении характера изменения свойств химических элементов и их соединений в группах и подгруппах очень полезным является использование понятий о групповых, типовых и электронных аналогах.

В группы ПСМ объединяются элементы с одинаковым общим числом электронов на достраивающихся оболочках независимо от их типа. Подобное объединение позволяет выделить наиболее общий вид аналогии, который называется групповой аналогией и проявляется только в высшей степени окисления, отвечающей номеру группы. Именно по этому признаку главные и побочные подгруппы (группы А и В) объединяются в одну группу.

Групповая аналогия не отражает всех особенностей химических элементов, входящих в данную группу, так как при этом учитывается только

один признак – общее число валентных электронов и не учитывается тип валентных орбиталей. Эта аналогия пропадает для элементов в низших степенях окисления, тем более в свободном состоянии. Однако в пределах каждой группы можно выделить элементы, обладающие более глубоким сходством между собой, которое проявляется и в высшей, и во всех промежуточных степенях окисления. Это сходство обусловлено не только одинаковым числом валентных электронов, но и одинаковым типом орбиталей, на которых эти электроны находятся. По этому признаку группы делят на подгруппы – главную и побочную в обычной ПСМ или вводят два типа групп (А и В) в полудлинной 18-клеточной ПСМ и длиннопериодной 32-клеточной ПСМ. По составу элементов главные подгруппы совпадают с группами серии А, а побочные – с группами серии В.

Таким образом, элементы, принадлежащие одной подгруппе, являются типовыми аналогами. Например, элементы $C - Si - Ge - Sn - Pb$ образуют главную подгруппу IV группы (или IVA группу) и являются типовыми аналогами, т.к. имеют одинаковый тип валентных орбиталей – ns^2np^2. Элементы Ti, Zr, Hf образуют побочную подгруппу IV группы (или IVB группу) и также являются типовыми аналогами, т.к. имеют одинаковый тип валентных орбиталей – $(n-1)d^2ns^2$.

Типовая аналогия характеризует более глубокое сходство между элементами по сравнению с групповой, что проявляется в закономерностях изменения свойств как самих элементов, так и их соединений. Однако и этот тип аналогии не полностью охватывает все особенности физико-химической природы отдельных элементов и их взаимосвязь с соседями по группе.

Если внимательно рассмотреть электронное строение атомов элементов главных подгрупп, то обнаруживаются следующие особенности:

1) у s-элементов 2-го – 7-го периодов под валентной электронной оболочкой находится атомный остов предыдущего благородного газа; 2) у p-элементов 2-го и 3-го периодов, как и у s-элементов, под валентной оболочкой находится атомный остов благородного газа; 3) у p-элементов 4-го – 7-го периодов валентным nsnp-оболочкам предшествуют заполненные (n – 1)d-орбитали сверх оболочки предыдущего благородного газа; 4) у d-элементов 4-го и 5-го периодов валентным (n – 1)d- и ns-орбиталям предшествует атомный остов благородного газа, а у d-элементов 6-го периода – заполненные полностью (n – 2)f-орбитали сверх атомного остова благородного газа. Но поскольку $4f^{14}$-орбитали располагаются глубоко, они не оказывают заметного влияния на свойства этих элементов.

Выявленные особенности электронного строения атомов позволяют ввести понятие о полной и неполной электронной аналогии.

Полными электронными аналогами называются элементы, которые имеют сходное электронное строение во всех степенях окисления, чем и объясняется близкое подобие их химических свойств.

Неполными электронными аналогами называются элементы, которые не имеют полной аналогии в свойствах в высшей степени окисления, но в промежуточных положительных, а также в отрицательных степенях окисления у них наблюдается полная электронная аналогия.

Элементы побочных подгрупп являются полными электронными аналогами, а в высшей степени окисления у них появляется электронная аналогия с элементами 2-го и 3-го периодов этой же группы, т.к. в высшей степени окисления у атомов этих элементов «обнажается» электронная оболочка предыдущего благородного газа. Например, у $[\overset{+6}{S}]-[Ne]$, а у $[\overset{+6}{Cr}]-[Ar]$.

Используя понятие об электронной аналогии, Б.В. Некрасов периодическую систему Д.И. Менделеева изобразил в виде схемы (рис. 6). На схеме сплошной линией показана полная электронная аналогия, крупной штриховой линией – неполная аналогия, а мелкой штриховой линией – аналогия только в высшей степени окисления.

Элементы малых периодов (2-го и 3-го) проявляют электронную аналогию как с элементами главных подгрупп, так и с представителями побочных подгрупп и, следовательно, определяют облик группы в целом. Поэтому элементы малых периодов называют типическими.

Однако типические элементы данной группы также имеют заметное различие в свойствах. Своеобразие типических элементов первого ряда (2-й период) заключается в том, что у них p-орбитали появляются впервые. Функция радиального распределения электронной плотности для этих орбиталей имеет один максимум. Орбитали, которые появляются впервые в атоме, называются кайносимметричными. К таким орбиталям относятся 1s, 2p, 3d, 4f и т.д. Для всех таких орбиталей характерно наличие единственного максимума на кривой радиального распределения электронной плотности. Электроны, находящиеся на кайносимметричных орбиталях, сильнее связаны с ядром за счет существенного ослабления эффекта экранирования. Это приводит к уменьшению радиуса и увеличению энергии ионизации, а, следовательно, к ослаблению металлических свойств у таких элементов.

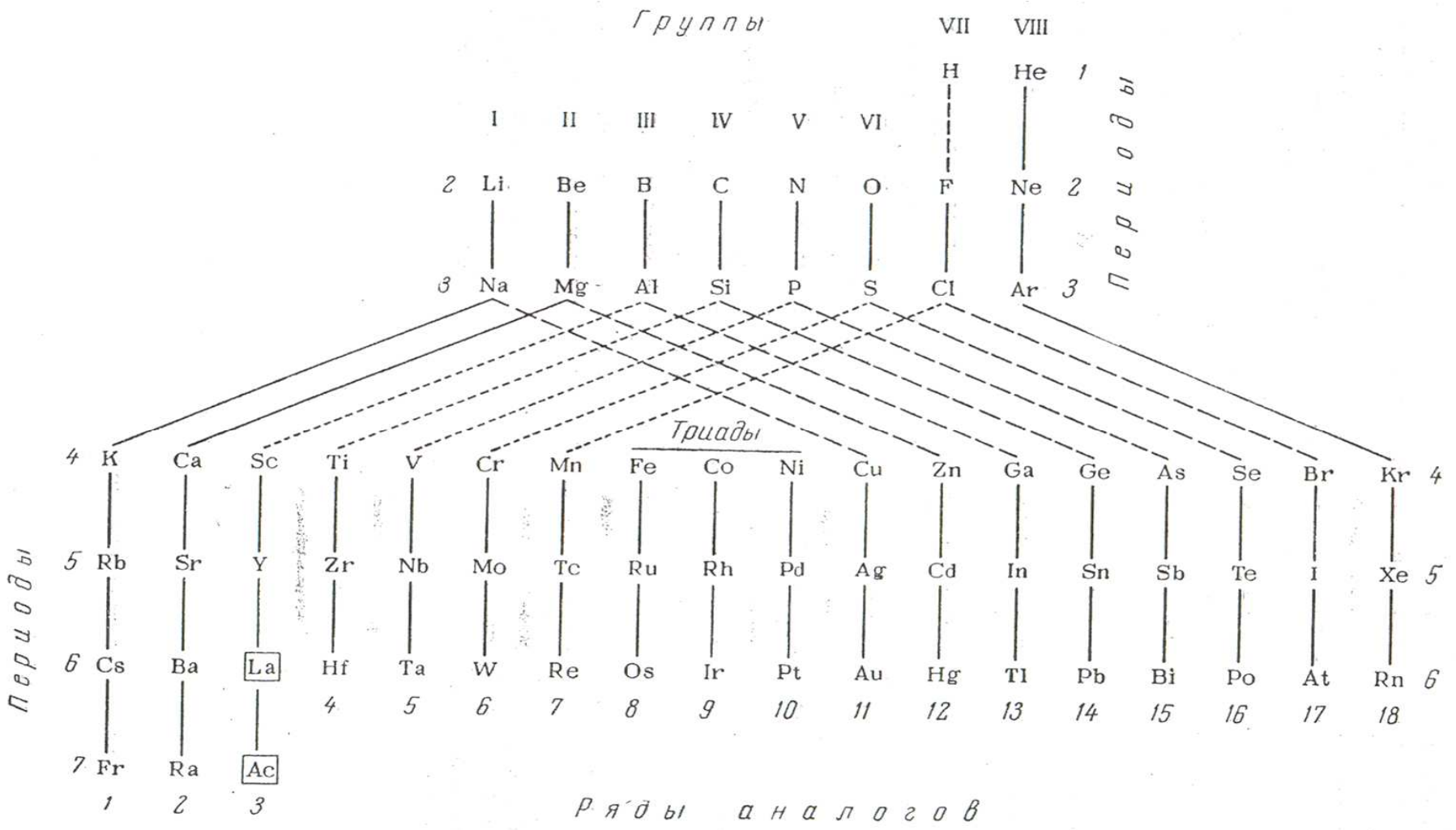


Рис. 6. Схема периодической системы Д.И. Менделеева

Таким образом, учитывая особенности электронного строения атомов химических элементов, рассмотрение их свойств в процессе изучения неорганической химии будет производиться в следующей последовательности: элементы главных подгрупп, элементы побочных подгрупп, лантаноиды, актиноиды. В свою очередь при изучении свойств элементов главных подгрупп также будет выстроена определенная последовательность: первый типический элемент, второй типический элемент, остальные элементы подгруппы.

При изучении неорганической химии необходимо строго различать понятия химического элемента как вида изолированных атомов и простого вещества как формы существования элемента в свободном состоянии. Справедливость такого разделения понятий подтверждается, например, фактом существования одного и того же химического элемента в виде нескольких простых веществ – аллотропных модификаций.

При образовании простых веществ из элементов возникают объекты, характеризующиеся качественно иным набором свойств, чем изолированные атомы. Даже в тех случаях, когда в результате взаимодействия атомов образуются газообразные молекулы, их свойства существенно иные. Например, все газы в атомарном состоянии существенно более активны химически, чем их молекулы. Это обусловлено необходимостью разрыва связей между атомами в молекуле. Чем прочнее молекула, тем ниже химическая активность простого вещества. Еще резче качественное отличие простого вещества от соответствующего химического элемента при образовании конденсированной фазы с немолекулярной структурой. Конденсированное состояние характеризуется свойствами, которые принципиально неприменимы к атомам, например, твердость, температура плавления (для кристаллов), вязкость, температура кипения (для жидкостей), электрическая проводимость и т.д.

Изучение свойств простых веществ имеет очень важное значение в неорганической химии, так как позволяет составить общее представление о химическом облике элемента, предвидеть природу химической связи, состав и свойства его соединений, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные характеристики и т.д. При рассмотрении свойств простых веществ необходимо учитывать явление аллотропии и их степень чистоты, т.к. даже ничтожное содержание примесей коренным образом меняет физические и химические свойства вещества.

Все простые вещества можно разделить на две категории: металлы и неметаллы. Эта классификация основана на существенно различном характере физических и химических свойств веществ, принадлежащих к разным классам. В металлах между атомами реализуется металлическая связь, а у неметаллов – ковалентная. Но так как резкой границы между металлами и неметаллами в ПСМ не существует, то необходимо исходить из преобладания определенного типа связи. Преобладание вклада металлической связи приводит к металлическим свойствам простого вещества, а неметаллические свойства обусловлены преимущественно ковалентным взаимодействием.

Учитывая, что d- и f-элементы образуют простые вещества металлического типа, С.А. Щукарев предложил следующую схему областей для s- и p-элементов, образующих металлические и неметаллические простые вещества:

IA	IIA	IIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
						(H)	*He*
Li	*Be*	*B*	*C*	*N*	*O*	*F*	*Ne*
Na	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*Ar*
K	*Ca*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	*Br*	*Kr*
Rb	*Sr*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*I*	*Xe*
Cs	*Ba*	*Tl*	*Pb*	*Bi*	*Po*	*At*	*Rn*
Fr	*Ra*	?	?	?	?	?	?

Рамка из двойных линий ‖ окружает элементы, образующие металлические простые вещества, а граница из пунктирных линий окружает элементы, образующие летучие простые вещества.

Деление на металлы и неметаллы относительно, потому что существуют так называемые амфотерные элементы, которые группируются вблизи диагональной границы (от *B* к *At*). Подразделяя элементы на металлы и неметаллы, всегда следует уточнять, по каким свойствам это деление осуществляется: химическим или физическим. Отметим наиболее характерные физические и химические свойства для металлов и неметаллов:

Физические свойства		Химические свойства	
металлы	неметаллы	металлы	неметаллы
1) высокая теплопроводность; 2) высокая электропроводность; 3) металлический блеск; 4) ковкость; 5) пластичность и др.	1) хрупкость; 2) низкая теплопроводность; 3) диэлектрические свойства; 4) летучесть	1) основные свойства оксидов и гидроксидов; 2) восстановительные свойства	1) кислотные свойства оксидов и гидроксидов; 2) окислительная способность

Необходимо отметить, что физические свойства простых веществ присущи макроскопическим количествам вещества, а химические определяются главным образом свойствами атомов или молекул, т.к. химическое взаимодействие всегда протекает на атомном или молекулярном уровне. Однако реально наблюдаемая химическая активность твердых простых веществ в заметной мере зависит, например, от величины поверхности соприкосновения, ее состояния, структуры кристалла и т.д., то есть опять-таки от макроскопических характеристик.

Таким образом, приступая к изучению неорганической химии, мы должны помнить слова Д.И. Менделеева: «Истина, конечно, одна и вечна, но …познается и доступна только по частям, мало-помалу, а не разом в общем своем целом и ... пути для отыскания частей истины многообразны».

Химическая форма движения материи очень сложна и многообразна, и это создает определенные трудности при изучении химических объектов. Однако систематизация полученных знаний, поиск причинно-следственных связей, знание основных законов химии позволяют преодолевать эти трудности.

Изучение неорганической химии основывается на знаниях теоретических основ химии и играет важную роль в системе химических дисциплин, обеспечивая необходимые межпредметные связи. Полученные знания будут востребованы при изучении аналитической, физической и органической химии, специальных дисциплин, а также при изучении дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы».

Периодическая система Д.И. Менделеева помещена в конце книги на с. 362.

ТЕМА 1

s-Элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика s-элементов I и II групп ПСМ;
2) общая характеристика s-элементов I группы ПСМ;
3) нахождение в природе, получение, свойства s-элементов I группы;
4) оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды, гидриды, галогениды и другие соли s-элементов I группы; получение, свойства;
5) применение щелочных металлов и их соединений;
6) общая характеристика s-элементов II группы ПСМ;
7) нахождение в природе, получение, свойства s-элементов II группы;
8) соединения s-элементов II группы, получение, свойства;
9) применение s-элементов и их соединений.

К s-элементам относятся элементы главных подгрупп I и II групп (IA и IIA групп) периодической системы. Элементы IA группы – *Li, Na, K, Rb, Cs, Fr* – называют щелочными, а четыре элемента IIA группы – *Ca, Sr, Ba, Ra* – называют щелочно-земельными.

Атомы щелочных элементов для образования химических связей имеют всего один электрон, находящийся на ns-орбитали, в то время как у элементов IIA группы на внешней ns-орбитали имеется уже два электрона, один из которых при возбуждении может переходить на np-орбиталь: $ns^2np^0 \rightarrow ns^1np^1$. Степень окисления элементов IA группы равна (+1), а у элементов IIA группы (+2). Имеются сведения о возможности проявления отрицательной степени окисления (–1) у щелочных элементов, что связано со значительным сродством их атомов к электрону, например, энергия сродства к электрону у лития равна –59,8 кДж/моль. Энергия сродства к электрону у атомов элементов IIA группы равна нулю, и поэтому они не могут иметь отрицательную степень окисления.

Некоторые сведения об элементах IA и IIA групп периодической системы Д.И. Менделеева, позволяющие провести сравнительный анализ свойств этих элементов, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Некоторые сведения об элементах IA и IIA групп ПСМ

№ пп	Свойство	Группа	Химические элементы					
		IA	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Fr*
		IIA	*Be*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Ra*
1	Металлический радиус, нм	IA	0,155	0,189	0,236	0,248	0,268	0,280
		IIA	0,113	0,160	0,197	0,216	0,221	0,235
2	Радиус иона $Э^+/Э^{2+}$, нм	IA	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	0,175
		IIA	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
3	Энергия ионизации, эВ	IA	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	3,98
		IIA	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
4	ρ, кг/дм^3	IA	0,539	0,97	0,86	1,5	1,9	
		IIA	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76	~6
5	$T_{пл}$, К	IA	435,5	370,8	366,6	312,5	301,4	
		IIA	1560	923	1115	1041	1000	1264
6	$T_{кип}$, К	IA	1609,6	1155,9	1033	1023	958	
		IIA	2780	1368	1768	1663	1913	1773
7	$\varphi^0_{298}\left\{\frac{Э^+ + \bar{e} = Э}{Э^{2+} + 2\bar{e} = Э}\right\}$,В (в растворе)	IA	– 3,05	– 2,71	– 2,92	– 2,93	– 2,92	
		IIA	– 1,85	– 2,36	– 2,87	– 2,89	– 2,90	
8	$\Delta_S H^0_{298}$, кДж/моль	IA	159,3	92,0	90,4	82,1	78,5	
		IIA	327,4	150,2	191,0	151,8	195,0	162
9	$\Delta H^0_{гидр.}$, кДж/моль	IA	– 500	– 390	– 305	– 280	– 246	
		IIA	– 2512	– 1952	– 1613	– 1476	– 1338	
10	Относительная электрическая проводимость (относительно *Hg*)	IA	11	21	14	8	5	
		IIA	5	21	21	4		

Обозначения: ρ - плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; $T_{кип}$ – температура кипения; φ^0_{298} – стандартный электродный потенциал; $\Delta_S H^0_{298}$ - энтальпия сублимации; $\Delta H^0_{гидр.}$ – энтальпия гидратации ионов.

Как видно из этой таблицы, в группах IA и IIA сверху вниз металлические радиусы и радиусы ионов увеличиваются, энергии ионизации уменьшаются. Если сравнивать элементы IA и IIA групп по периодам (*Li* и *Be*, *Na* и *Mg*, *K* и *Ca*, *Rb* и *Sr*, *Cs* и *Ba*, *Fr* и *Ra*), то увеличение заряда ядра и количества электронов приводит к уменьшению радиуса атома и иона, увеличению энергии ионизации. Плотность, температуры плавления и кипения, энергии сублимации, теплоты гидратации у элементов IIA группы заметно выше, чем у элементов IA группы. Это является следствием, прежде всего, уменьшения радиуса атома элементов IIA группы и увеличением их массы по сравнению с элементами IA группы. Уменьшение радиуса атома приводит к более прочной связи в кристаллах, а значит к более вы-

сокой температуре плавления и энтальпии сублимации. Уменьшение радиуса иона и увеличение заряда приводит к увеличению его поляризующей способности, а значит к увеличению теплоты гидратации, а увеличение массы атома и повышение степени упаковки атомов в кристаллической решетке приводит к возрастанию плотности металла.

Среди всех s-элементов только *Be*, а также его оксид и гидроксид проявляют амфотерные свойства. Соли s-элементов известны практически для всех кислот. Обычно это бесцветные кристаллические вещества с ионной химической связью (кроме ряда соединений *Be*, в которых преимущественно ковалентный тип связи), обладающие высокими температурами плавления, электрической проводимостью своих растворов в воде и расплавов. Малорастворимыми солями элементов IA группы являются LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, $Na_2[Sb(OH)_6]$, $KClO_4$, $RbClO_4$, а у элементов IIA группы – карбонаты и фосфаты, фториды *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba* и *Ra*, сульфаты *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Ra*.

Элементы IA группы являются полными электронными аналогами, но тем не менее особенности электронного строения выделяют литий среди других щелочных металлов. Наличие кайносимметричной 2p-орбитали и относительно малый размер атома делают химию лития существенно отличной от химии других его аналогов по группе. В степени окисления +1 литий по сравнению с другими элементами IA группы является лучшим комплексообразователем. Этим, в частности, объясняется большая отрицательная величина стандартного электродного потенциала (–3,05 В) из-за большей теплоты гидратации иона лития. Ион лития обладает высокой поляризующей способностью, поэтому прочность аквакомплекса лития значительно выше, чем у натрия и других щелочных металлов.

Измеренные в расплаве (в отсутствии растворителя) электродные потенциалы щелочных элементов становятся закономерно более отрицательными в ряду *Li – Na – K – Rb – Cs – Fr*:

Элемент	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
φ^0_{298}, В	– 2,10	– 2,43	– 2,61	– 2,74	– 2,91

В этом случае характер изменения электродного потенциала полностью определяется закономерностью изменения энергии ионизации в ряду щелочных металлов.

Таким образом, в водном растворе наиболее сильным восстановителем будет литий (см. табл. 1.1), а в расплаве – франций.

Значительно меньшие размеры атома лития приводят к относительно большему перекрыванию s-орбиталей при образовании кристаллической решетки, поэтому энтальпия сублимации лития почти в 2 раза больше, чем натрия. Это указывает на высокую прочность металлической связи у лития. Тем самым объясняется аномальное значение относительной электрической проводимости лития (см. табл. 1.1).

К особенностям лития можно отнести следующие:

1) при окислении кислородом только литий образует характеристический оксид Li_2O, а другие металлы IA группы дают пероксиды и надпероксиды;

2) при окислении на воздухе только литий наряду с нормальным оксидом образует Li_3N, отвечающий правилам формальной валентности;

3) фторид, карбонат и фосфат лития плохо растворимы в воде в противоположность аналогичным соединениям других металлов этой группы;

4) литий хорошо образует литийорганические соединения аналогично магнию.

Вторым типическим элементом в IA группе является натрий. Сопоставление некоторых физических (см. табл. 1.1) и химических свойств натрия и лития, с одной стороны, и элементов подгруппы калия – с другой, свидетельствует о том, что натрий ближе к элементам подгруппы калия.

Элементы подгруппы калия – *K, Rb, Cs, Fr* – наиболее типичные металлические элементы. При этом с повышением порядкового номера этот признак у них усиливается. Для них наиболее характерны соединения с преимущественно ионным типом связи. Вследствие незначительного поляризующего действия ионов (малый заряд, большие размеры), комплексообразование для них не характерно, даже их кристаллогидраты почти неизвестны. У натрия относительно устойчивые кристаллогидраты типа $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ являются соединениями включения. К труднорастворимым соединениям натрия относятся $Na[Sb(OH)_6]$ и $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$.

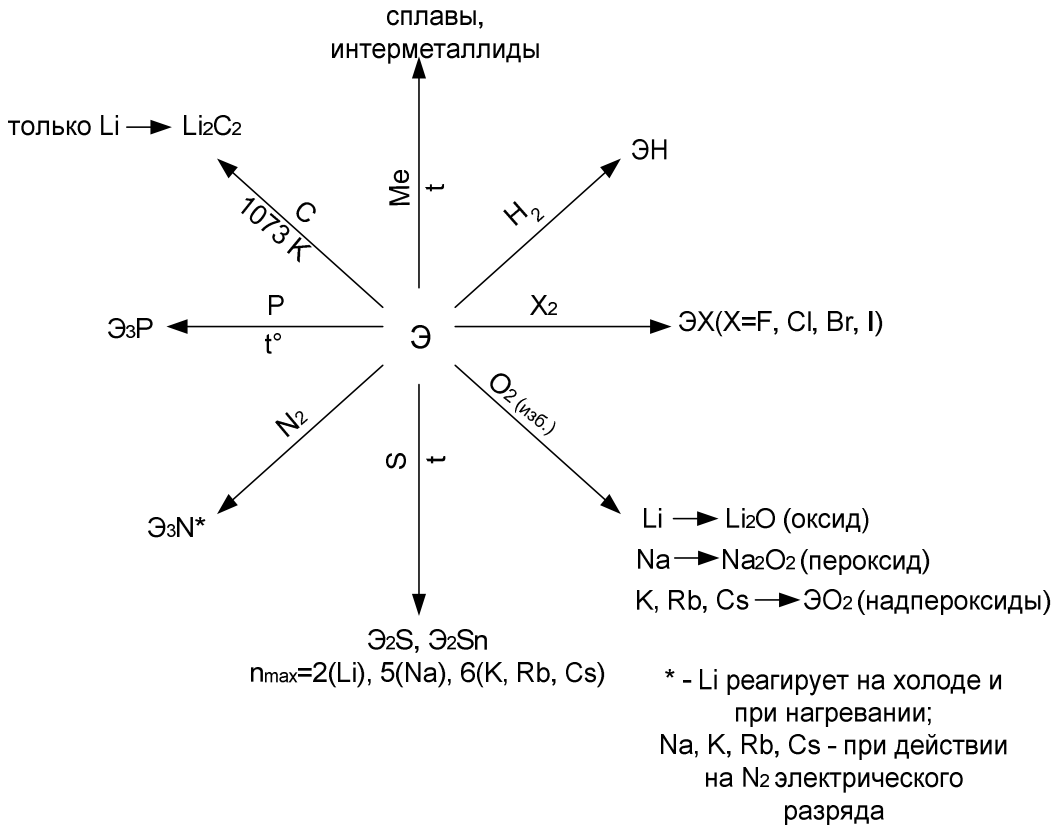
Сведения о простых веществах, их получении и природных соединениях приведены в табл. 1.2. Все щелочные металлы – очень сильные восстановители. Реакционная активность возрастает в ряду *Li – Fr*. Щелочные металлы энергично реагируют с большинством неметаллов, разлагают воду, бурно реагируют с разбавленными растворами кислот.

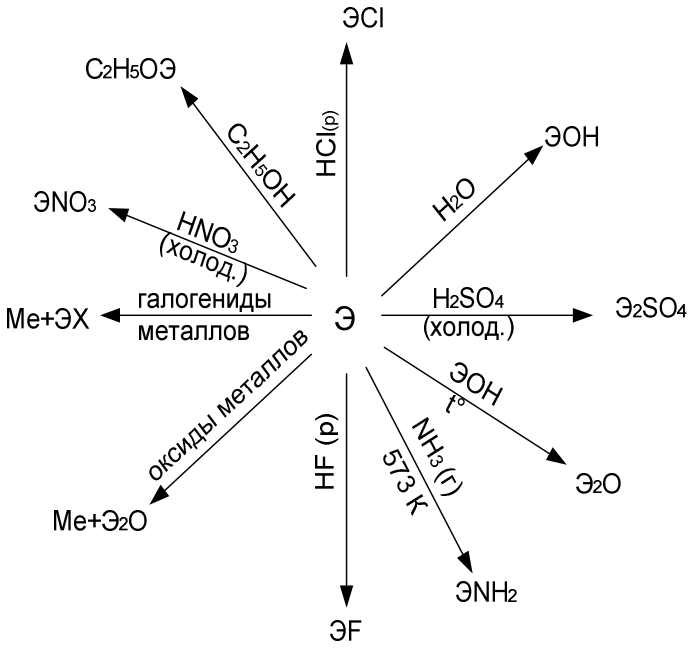
Таблица 1.2

Сведения о простых веществах, их получении и природных соединениях (элементы IA группы)

№ пп	Сведения	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Fr*
1	Внешний вид простого вещества	мягкий серебристо-белый металл	мягкий серебристо-белый металл	блестящий серебристо-белый металл	блестящий серебристо-белый металл	блестящий золотисто-желтый металл	белый, легкоплавкий металл, радиоактивен
2	Получение металла в технике	1) электролиз расплава *LiCl*; 2) восстановление оксида лития кремнием или алюминием	1) электролиз расплава *NaCl* или *NaOH*	1) электролиз расплава *KCl*; 2) восстановление из *KCl* алюминием или кремнием 3) натриетермический метод	1)восстановление из солей магнием	1) восстановление из хлорида кальцием	продукт распада актиния $^{227}_{89}Ac$
3	Основные природные соединения (в скобках название минералов)	$Li_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}4SiO_2$ (сподумен), $LiAl(PO_4)F$, $LiAl(PO_4)OH$, (амблигонит)	$NaCl$, $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$ (мираболит, глауберова соль); $KCl{\cdot}NaCl$ (сильвинит)	KCl (сильвин) $KCl{\cdot}NaCl$ (сильвинит) $KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$ (карналит)	собственных минералов нет	($4Cs_2O{\cdot}4Al_2O_3{\cdot}18SiO_2{\cdot}2H_2O$) (поллуцит)	–
4	Содержание в земной коре, массовая доля, %	$6{,}5{\cdot}10^{-3}$	2,5	~2,6	$1{,}5{\cdot}10^{-2}$	$3{,}7{\cdot}10^{-4}$	–

Реакции с простыми веществами и важнейшими реагентами можно представить в виде следующих схем:





К наиболее характерным и важным соединениям щелочных металлов относятся соединения с кислородом (оксиды, пероксиды, надпероксиды), гидроксиды, гидриды, галогениды и другие соли.

Соединения с кислородом – кристаллические вещества с ионной решеткой:

1) оксиды Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O – типично основные оксиды, устойчивость которых существенно понижается слева направо; хорошо взаимодействуют с водой с образованием щелочей. Оксиды *Na*, *K*, *Rb* и *Cs* получаются косвенным путем с помощью реакций

$$Э_2O_2 + 2Э \xrightarrow{t} 2Э_2O$$

$$2ЭOH + 2Э \xrightarrow{t} 2Э_2O + H_2$$

2) пероксиды имеют общую формулу $Э_2O_2$. В ряду Li_2O_2, Na_2O_2, K_2O_2, Rb_2O_2, Cs_2O_2 устойчивость повышается слева направо. Пероксиды Li_2O_2 и Na_2O_2 при нагревании разлагаются (Li_2O_2 при 615 К, а Na_2O_2 при 733 К). Пероксиды взаимодействуют с водой и кислотами

$$Э_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2ЭOH + H_2O_2$$

$$Э_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow Э_2SO_4 + H_2O_2$$

Они проявляют сильные окислительные свойства

$$Э_2O_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Э_2SO_4 + 2H_2O$$

Но в реакциях с сильными окислителями пероксиды могут окисляться

$$5Э_2O_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + 5Э_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

3) надпероксиды характерны для *K*, *Rb* и *Cs*. Устойчивость в ряду KO_2, RbO_2, CsO_2 повышается слева направо. Надпероксиды взаимодействуют с водой и кислотами

$$2ЭO_2 + 2H_2O \rightarrow 2ЭOH + H_2O_2 + O_2$$

$$2ЭO_2 + H_2SO_4 \rightarrow Э_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

Они также являются сильными окислителями

$$2ЭO_2 + 3Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Э_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + H_2O,$$

но в присутствии более сильных окислителей могут проявлять восстановительные свойства, например

$$10ЭO_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 10O_2 + 5Э_2SO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$$

Надпероксиды могут быть использованы для регенерации воздуха в замкнутых помещениях, поглощая углекислый газ в результате реакции

$$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

4) озониды являются еще более сильными окислителями, чем пероксиды и надпероксиды. Они получаются при действии озона на твердые гидроксиды

$$4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + 2H_2O$$

При хранении озониды постепенно разлагаются уже в обычных условиях

$$2KO_3 = 2KO_2 + O_2,$$

а в воде – бурно, выделяя кислород

$$4KO_{3(T)} + 2H_2O \rightarrow 4K^+ + 4OH^- + 5O_2$$

На устойчивость соединений щелочных металлов с кислородом определяющее влияние оказывает радиус атома щелочного элемента. С увеличением радиуса атома устойчивость в ряду $Э_2O$ – $Э_2O_2$ – $ЭO_2$ – $ЭO_3$ возрастает за счет стабилизации большого аниона большим катионом вследствие уменьшения поляризующего воздействия последнего. Поэтому озониды характерны для элементов подгруппы калия.

Соединения с водородом (гидриды)

Гидриды $ЭH$ – бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой. Гидриды ряда NaH – CsH подвергаются термической диссоциации,

не плавясь, *LiH* более устойчив. Гидриды щелочных металлов энергично реагируют с водой по схеме

$$ЭH + H_2O \rightarrow ЭOH + H_2.$$

Они являются сильными восстановителями и легко окисляются O_2, Cl_2 и другими окислителями

$$2ЭH + O_2 \rightarrow 2ЭOH$$

$$ЭH + Cl_2 \rightarrow ЭCl + HCl$$

$$2ЭH + S \rightarrow Э_2S + H_2S$$

Соединения с галогенами

Все галогениды ЭХ – бесцветные кристаллические вещества, как правило, с ионной решеткой. Они хорошо растворимы в воде, за исключением *LiF, NaF, CsI*. Галогениды щелочных металлов термически очень устойчивы.

В водных растворах гидролизу подвергаются только фториды:

$$ЭF + H_2O \leftrightarrow ЭOH + HF$$

Для бромидов и иодидов характерны восстановительные свойства, хлориды окисляются при действии сильных окислителей:

$$4KI + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4KOH + 2I_2$$

$$10NaCl + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Cl_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

Гидроксиды

В ряду *LiOH – CsOH* наибольшее сходство наблюдается у гидроксидов *Na, K, Rb* и *Cs*.

Гидроксиды *ЭOH* – кристаллические белые вещества, сравнительно легкоплавкие, термически очень устойчивые. При нагревании они испаряются без потери воды, только *LiOH* теряет воду, образуя Li_2O.

За исключением *LiOH* гидроксиды щелочных металлов очень хорошо растворяются в воде и все хорошо растворяются в спиртах. В ряду *LiOH – CsOH* растворимость увеличивается.

LiOH, RbOH, CsOH получают с помощью обменной реакции

$$Э_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2ЭOH$$

Гидроксиды *NaOH* и *KOH* получают электролизом водных растворов хлоридов *Na* и *K* или с помощью реакции каустификации

$$Э_2CO_3 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 \downarrow + 2ЭOH$$

Техническое название *NaOH* – каустик, каустическая сода, а *KOH* – едкое кали.

Гидроксиды щелочных металлов - сильные электролиты, в воде полностью диссоциируют на ионы. Они энергично поглощают из воздуха влагу (кроме *LiOH*) и CO_2

$$2ЭOH + CO_2 \rightarrow Э_2CO_3 + H_2O$$

При плавлении *ЭOH* разрушают стекло и фарфор

$$2ЭOH + SiO_2 \xrightarrow{t} Э_2SiO_3 + H_2O,$$

при доступе кислорода – платину. Твердые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани.

Соли щелочных металлов

Для многоосновных кислот известны средние и кислые соли щелочных металлов. Образование кислых солей – характерная особенность щелочных металлов. Склонность к образованию кислых солей и их термическая устойчивость увеличиваются от *Li* к *Cs*. Почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, являются сильными электролитами. Малорастворимы LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4, $KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Na[Sb(OH)_6]$ и др.

В свойствах солей проявляются определенные особенности каждого щелочного элемента. Например, в реакции разложения нитратов

$$4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2 \quad (748 - 923\,К),$$

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2 \quad (653 - 773\,\text{К, примеси } Na_2O \text{ и } NO_2),$$

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2 \quad (673 - 793\,\text{К}),$$

$$2RbNO_3 = 2RbNO_2 + O_2 \quad (813 - 1153\,\text{К}),$$

$$2CsNO_3 = 2CsNO_2 + O_2 \quad (858 - 1123\,\text{К}).$$

Одним из главных продуктов основной химической промышленности, наряду с гидроксидом натрия (каустическая сода), является сода (карбонат натрия). Она в больших количествах потребляется стекольной, мыловаренной, целлюлозно-бумажной, текстильной, нефтяной и другими отраслями промышленности.

Соду в промышленности получают аммиачно-хлоридным способом, который включает следующие стадии:

1) насыщение концентрированного водного раствора хлорида натрия аммиаком, а затем пропускание через него под давлением углекислого газа

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

2) отделение фильтрованием плохо растворимого в холодной воде $NaHCO_3$;

3) прокаливание гидрокарбоната натрия

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Образующийся CO_2 вновь поступает в производство;

4) регенерация аммиака

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

который также возвращается в производство.

Полученный по аммиачно-хлоридному способу карбонат натрия не содержит кристаллизационной воды и называется кальцинированной содой. Кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ называется кристаллической содой.

Часть получаемого гидрокарбоната натрия используется без дальнейшей переработки. Например, под названием питьевой или двууглекислой соды используется в медицине, хлебопечении, пищевой промышленности.

Щелочные металлы и их соединения широко используются на практике. Щелочные металлы применяются для металлотермического получения ряда металлов (*Ti, Zr, Nb, Ta*), в качестве добавок в некоторые сплавы (*Li*), в органических синтезах и т.д.

Гидроксид натрия (едкий натр, каустик, каустическая сода) в больших количествах потребляется для очистки продуктов переработки нефти, используется в мыловарении, бумажной, текстильной и других отраслях, а также при производстве искусственных волокон.

При производстве стекла используются Na_2CO_3, K_2CO_3 (поташ), Na_2SO_4, Li_2O, а в качестве удобрений – KCl, KNO_3. В качестве дезинфицирующего и отбеливающего вещества применяют Na_2O_2. Хлорид натрия (поваренная соль, каменная соль) широко используется в пищевой промышленности и является сырьем для получения целого ряда ценных продуктов (Na_2CO_3, $NaOH$, Cl_2).

Элементы IIA-группы *Be, Mg, Ca, Sr, Ba* являются полными электронными аналогами и проявляют степень окисления +2, однако малый размер атома и особенности электронного строения существенно выделяют бериллий среди элементов этой группы. В нормальном состоянии оба валентных электрона бериллия находятся в состоянии 2s. При химическом взаимодействии атом бериллия возбуждается и один из 2s-электронов переходит на кайносимметричную 2p-орбиталь, что и определяет специфические особенности химии бериллия. Бериллий может проявлять максимальную валентность, равную 4: две связи по обменному механизму и две – по донорно-акцепторному. Он является типичным амфотерным элементом: для него характерны комплексные ионы как катионного, так и анионного типа. Большинство неорганических соединений бериллия (II) в обычных условиях полимерны и являются кристаллическими веществами белого цвета.

Бериллий обладает аномально высокой теплотой сублимации и энергией гидратации, что связано с малым радиусом его атома (см. табл. 1.1).

По сравнению с литием бериллий менее электроположителен и для него не существует никаких кристаллических соединений или растворов,

в которых ионы Be^{2+} существовали бы как таковые. Все соединения, строение которых было определено, даже соединения с наиболее электроотрицательными элементами, такие как BeO и BeF_2, по крайней мере частично обладают ковалентным характером связи. Это связано с меньшим размером атома и бóльшей энергией ионизации (см. табл. 1.1), чем у лития.

Бериллий проявляет диагональное сходство с алюминием в большей мере, чем литий с магнием.

Вторым типическим элементом во IIA группе является магний. В отличие от бериллия магний не является кайносимметричным элементом. В невозбужденном состоянии два его валентных электрона находятся на 3s-орбитали. Поэтому энергия ионизации у магния меньше, чем у бериллия, а, следовательно, соединения магния характеризуются большей долей ионности связи. По комплексообразовательной способности магний также уступает бериллию, а по металлохимическим свойствам он ближе к щелочно-земельным металлам.

Элементы подгруппы кальция (щелочно-земельные металлы) характеризуются наибольшим сходством между собой (см. табл. 1.1). Во многих отношениях они напоминают щелочные. Те и другие образуют солеобразные гидриды, их гидроксиды представляют собой сильные основания, они являются плохими комплексообразователями, сильными восстановителями, для них характерно образование ионного типа связи в соединениях. В целом же в ряду $Ca - Sr - Ba$ наблюдается незначительное возрастание химической активности.

Сведения о простых веществах, их получении и природных соединениях приведены в табл. 1.3.

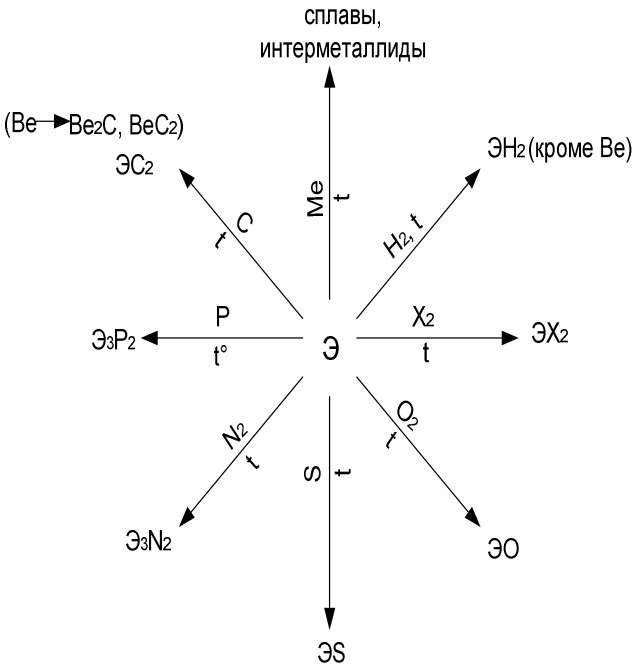
Металлы IIA группы – сильные восстановители. Они довольно легко реагируют с большинством неметаллов; уже при обычных условиях интенсивно реагируют с водой (кроме *Be* и *Mg*); легко растворяются в кислотах. Бериллий является амфотерным металлом и поэтому реагирует и с кислотами, и со щелочами, образуя аква- и гидроксокомплексы ($[Be(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Be(OH)_4]^{2-}$). В ряду $Be - Mg - Ca - Sr - Ba$ химическая активность повышается. По химическим свойствам бериллий существенно отличается от остальных элементов этой группы. Магний также во многих отношениях отличается от щелочно-земельных металлов.

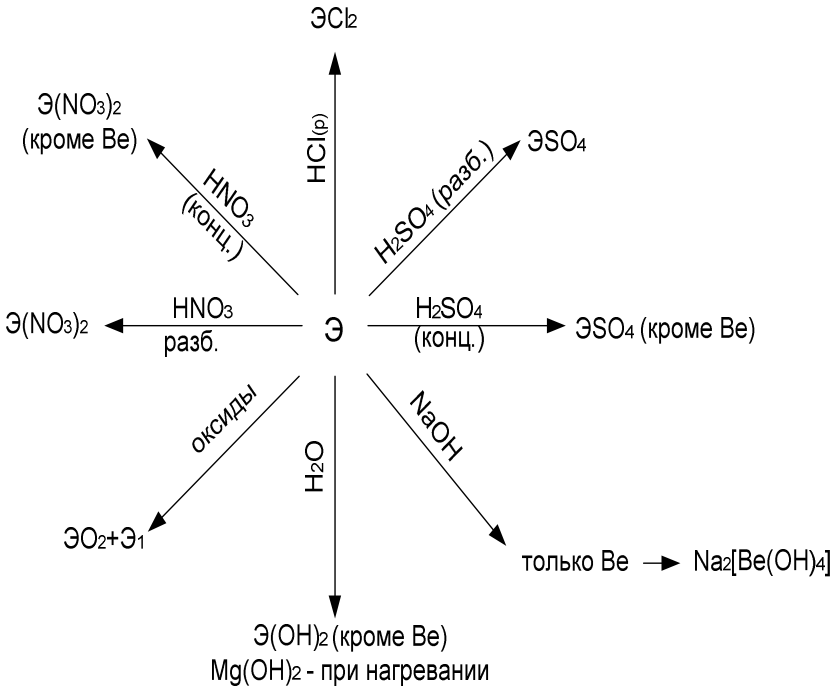
Таблица 1.3

Сведения о простых веществах, их получении и природных соединениях (элементы IIA группы)

№ пп	Сведения	*Be*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*
1	Внешний вид простого вещества	свинцово-серый	серебристо-белый	серебристо-белый	серебристо-белый	серебристо-белый
2	Получение металлов в технике	1) электролиз расплава хлорида в смеси с $NaCl$; 2) $BeF_2+Mg \xrightarrow{1273\ K} \rightarrow MgF_2+Be$	1) электролиз расплава хлорида в смеси с KCl; 2) $MgO + C \xrightarrow{2273K} CO + Mg\uparrow$ 3) $\begin{cases} 2MgO + 2CaO + Si \xrightarrow{1473K} \\ 2CaO \cdot SiO_2 + 2Mg\uparrow \end{cases}$	1)электролиз расплава смеси $CaCl_2$ и KCl; 2) электролиз расплава CaF_2; 3) $\begin{cases} 4CaO + 2Al \xrightarrow{t} \\ CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca \end{cases}$	$4SrO + 2Al \xrightarrow{t} SrO \cdot Al_2O_3 + 3Sr$	$4BaO + 2Al \xrightarrow{t} BaO \cdot Al_2O_3 + 3Ba$
3	Основные природные соединения (в скобках название минералов)	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ (берилл), $Be_2[SiO_4]$ (фенакит)	$2MgO \cdot SiO_2$(оливин) $MgCO_3$(магнезит) $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (доломит) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (карналлит)	$CaCO_3$(кальцит) $CaO \cdot SiO_2$ (волластинит) $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (анортит) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (доломит)	$SrCO_3$ (стронцианит) $SrSO_4$ (целестин)	$BaCO_3$ (витерит) $BaSO_4$ (барит)
4	Содержание в земной коре, массовая доля, %	$6\cdot10^{-4}$	2,1	3,6	$4\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$

Реакции с простыми веществами и важнейшими реагентами можно представить в виде следующих схем:





К наиболее характерным и важным соединениям элементов IIA группы относятся соединения с кислородом (оксиды и пероксиды), гидриды, галогениды и другие соли.

Соединения с кислородом

Оксиды и пероксиды (BeO_2 не получен) – белого цвета, порошкообразные вещества. Температуры плавления оксидов очень высокие ($t_{пл}$ > 2273 К) и понижаются от *Mg* к *Ba*.

Оксиды могут быть получены по реакциям

$$Э(OH)_2 \xrightarrow{t} ЭO + H_2O \ \ (Э = Be, Mg);$$

$$ЭCO_3 \xrightarrow{t} ЭO + CO_2 \ \ (Э = Be, Mg, Ca, Sr);$$

$$2Ba(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2BaO + 4NO_2 + O_2$$

Пероксиды, кроме BaO_2, получают при нейтрализации гидроксидов пероксидом водорода

$$Э(OH)_2 + H_2O_2 \leftrightarrow ЭO_2 + 2H_2O \ ,$$

а BaO_2 - по реакции

$$2BaO + O_2 \xrightarrow{\sim 873\,K} 2BaO_2$$

Оксиды *Mg, Ca, Sr, Ba* проявляют основной характер, а BeO – амфотерный.

Химическая активность оксидов в ряду BeO − BaO усиливается. Оксиды (кроме BeO) взаимодействуют с водой (MgO – с горячей водой), с кислотами (BeO при нагревании), а оксид бериллия еще и со щелочами

$$ЭO + 2HCl \rightarrow ЭCl_2 + H_2O$$

$$BeO + 2KOH + H_2O \xrightarrow{t} K_2[Be(OH)_4]$$

$$BeO + KOH \xrightarrow{сплавление} K_2BeO_2 + H_2O$$

Пероксиды при нагревании в воде подвергаются сильному гидролизу

$$ЭO_2 + 2H_2O \leftrightarrow Э(OH)_2 + H_2O_2 \ .$$

Они разлагаются кислотами, даже очень слабыми, например, угольной

$$ЭO_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow ЭCO_3 + H_2O_2$$

Пероксиды обладают окислительными свойствами, но при действии на них более сильных окислителей окисляются

$$BaO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$BaO_2 + Hg(NO_3)_2 = Ba(NO_3)_2 + Hg \downarrow + O_2 \uparrow .$$

Пероксиды склонны к реакциям дисмутации

$$2CaO_2 = 2CaO + O_2 \ (523 - 653 \text{ К}).$$

Соединения с водородом

Гидриды щелочно-земельных металлов $ЭH_2$ - белые кристаллические вещества с ионной решеткой. Гидриды Be и Mg - твердые полимерные соединения. Термическая устойчивость гидридов понижается от Ba к Be, что, по-видимому, связано с увеличением поляризующей способности в ряду ионов $Ba^{2+} - Be^{2+}$.

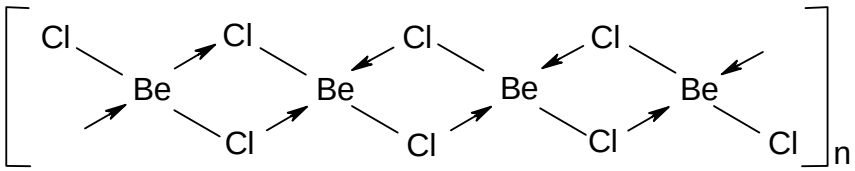
Гидриды $ЭH_2$ - сильные восстановители, разлагаются водой и окисляются кислородом ($Ca - Ba$)

$$ЭH_2 + 2H_2O \rightarrow Э(OH)_2 + 2H_2$$

$$ЭH_2 + O_2 \rightarrow Э(OH)_2$$

Соединения с галогенами

Все галогениды $ЭX_2$ - бесцветные кристаллические вещества с ионной решеткой. Одна из модификаций $BeCl_2$ имеет волокнистую структуру



Галогениды Be и Mg сильно гидролизуются.

Гидроксиды

Гидроксиды – белые порошкообразные вещества. $Be(OH)_2$ - полимерное соединение, в воде не растворяется, обладает амфотерными свойствами. $Mg(OH)_2$ - кристаллическое вещество со слоистой структурой. Гидроксиды Ca, Sr, Ba - сильные основания. В ряду $Be(OH)_2 - Mg(OH)_2 - Ca(OH)_2 - Sr(OH)_2 - Ba(OH)_2$ усиливается основ-

ной характер гидроксидов, в этом же направлении усиливаются растворимость и термическая устойчивость.

Раствор $Ba(OH)_2$ (баритовая вода) – лабораторный реактив для открытия CO_2. Гидроксид $Ca(OH)_2$ (известковое молоко, гашеная известь) применяется в качестве дешевого растворимого основания. Гидроксиды $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ получают с помощью обменных реакций

$$ЭCl_2 + 2KOH \rightarrow Э(OH)_2 + 2KCl,$$

а гидроксиды Ca, Sr, Ba – из оксидов

$$ЭO + H_2O \rightarrow Э(OH)_2.$$

Гироксид $Be(OH)_2$, растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- и гидроксокомплексы

$$Be(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [Be(OH)_4]Cl_2,$$

$$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$$

Соли элементов IIA-группы

Многие соли оксокислот и элементов IIA группы малорастворимы в воде. Это сульфаты (кроме Be и Mg), фосфаты, арсенаты, карбонаты, хроматы, оксалаты.

С увеличением атомного номера металла растворимость солей и способность к образованию кристаллогидратов, как правило, уменьшается.

При нагревании сульфаты и карбонаты разлагаются по схемам

$$2ЭSO_4 \xrightarrow{t} 2ЭO + 2SO_2 + O_2$$

$$ЭCO_3 \leftrightarrow ЭO + CO_2.$$

Термическое разложение нитратов Ca, Sr, Ba при более низких температурах протекает по схеме

$$Э(NO_3)_2 \xrightarrow{t} Э(NO_2)_2 + O_2,$$

а при более высоких температурах образуются $ЭO$, NO_2 *и* O_2

$$2Э(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2ЭO + 4NO_2 + O_2.$$

Нитраты Be и Mg разлагаются только по последней схеме (с образованием оксидов). Термическая устойчивость нитратов и карбонатов закономерно возрастает в ряду элементов *Be – Mg - Ca - Sr - Ba*.

Труднорастворимые $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ растворяются при действии избытка CO_2

$$ЭCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Э(HCO_3)_2$$

В водном растворе соли Be и Mg, а также соли слабых кислот Ca, Sr и Ba гидролизуются. Все соединения Be и растворимые соли Ba сильно токсичны.

Присутствие солей Mg и Ca в воде обусловливает ее жесткость. Различают временную и постоянную жесткость воды.

Временную жесткость придают воде гидрокарбонаты, постоянную – сульфаты и хлориды Ca(II) и Mg(II).

Жесткость воды устраняют физическими и химическими методами. Временная жесткость устраняется кипячением воды

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3 \downarrow + CO_2 + H_2O.$$

Постоянную жесткость можно устранить реагентным способом

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + CaSO_4 \downarrow$$

Для удаления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} можно применять также фосфаты, буру, поташ и др.

В настоящее время для устранения жесткости воды широко используют ионный обмен

$$\text{катионный обмен - } 2RH + Ca^{2+} = R_2Ca + 2H^+$$

$$\text{анионный обмен - } 2ROH + SO_4^{2-} = R_2SO_4 + 2OH^-,$$

где R - сложный органический радикал.

Природные соединения кальция широко применяются в производстве вяжущих материалов: цементы, гипсовые материалы, известь и др.

По химическому составу цементы представляют собой главным образом силикаты и алюмосиликаты кальция.

Силикатные цементы получают обжигом (при 1673 - 1873 К) до спекания тонкоизмельченной смеси известняка и богатой SiO_2 глины, которую затем тонко измельчают. Замешанный с водой в тестообразную массу цемент постепенно твердеет (схватывается). Этот переход обусловливается сложными процессами гидратации и поликонденсации составных частей цемента.

Процесс отвердевания 0,5-водного гипса также связан с процессом гидратации и кристаллизации

$$2[CaSO_4 \cdot 0,5H_2O] + 3H_2O = 2[CaSO_4 \cdot 2H_2O].$$

На этом основано применение гипса в строительстве и медицине.

В качестве вяжущего материала используют также смесь гашеной извести с песком и водой (известковый раствор). Процесс затвердевания такой смеси происходит за счет поглощения CO_2 из воздуха с последующей кристаллизацией компонентов

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Одновременно образуется силикат кальция за счет реакции между $Ca(OH)_2$ и SiO_2 (песок).

Магний и кальций широко используют при получении Ti, U, редкоземельных металлов и др. Бериллиевые сплавы благодаря их высокой химической и механической стойкости применяются в машиностроении, электронной и электротехнической промышленности; магниевые сплавы – в авиационной промышленности.

Соединения элементов IIA группы находят применение в радиоэлектронике ($BaTiO_3$ - сегнетоэлектрик), для изготовления огнеупорных материалов (BeO, MgO), для регенерации воздуха в подводных лодках, космических кораблях, убежищах и т.д. (пероксиды, надпероксиды, озониды), в процессах обезвоживания (CaO, $CaCl_2$), в медицине ($BaSO_4$, MgO, $CaCl_2$) и других областях.

Вопросы для самопроверки

1. Что общего и чем отличаются элементы IA и IIA групп?

2. Как изменяются радиусы, энергии ионизации, электродные потенциалы, энтальпии сублимации и гидратации в группах IA и IIA? Сравните их.

3. Какой элемент проявляет амфотерные свойства?

4. Почему химия лития существенно отличается от химии других его аналогов?

5. Какой элемент из группы IA является наиболее сильным восстановителем:

а) в водном растворе;

б) в расплаве?

6. Какие факты можно отнести к особенностям лития?

7. Назовите труднорастворимые соли элементов IA группы.

8. Запишите наиболее характерные реакции для элементов IA группы.

9. Назовите соединения с кислородом элементов IA группы. Какими способами их можно получить? Какими свойствами они обладают? Запишите уравнения химических реакций.

10. Как получают гидриды s-элементов IA группы и какими свойствами они обладают?

11. Какими свойствами обладают галогениды элементов IA группы?

12. Как изменяются свойства гидроксидов в ряду элементов IA группы?

13. Напишите уравнения реакций разложения нитратов щелочных металлов.

14. Как получают соду в промышленности?

15. Где используются щелочные металлы и их соединения?

16. Дайте общую характеристику элементов IIA группы. В чем выражаются особенности бериллия?

17. В чем выражаются особенности магния?

18. Почему *Ca*, *Sr и Ba* объединяют в подгруппу кальция? Как называют эти металлы?

19. Как изменяется активность в ряду $Be - Ba$?

20. Какими химическими свойствами обладают элементы группы IIA? Напишите уравнения химических реакций.

21. Как получают оксиды и пероксиды элементов IIA группы? Какими физическими и химическими свойствами они обладают? Напишите уравнения реакций.

22. Приведите сведения о гидридах, гидроксидах и галогенидах элементов IIA группы. Какими свойствами они обладают?

23. Какие наиболее важные соли элементов IIA группы вы знаете? Какими свойствами они обладают?

24. Дайте определение жесткости воды. Какими методами ее устраняют?

25. Приведите сведения о цементах, гипсе, извести. Как их получают и где они применяются?

26. Приведите сведения о применении простых веществ и соединений элементов IIA группы.

ТЕМА 2

p-Элементы III группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика p-элементов в ПСМ;
2) общая характеристика элементов IIIA группы;
3) бор, нахождение в природе, получение, свойства, применение;
4) соединения бора, получение, свойства, применение;
5) алюминий, получение, свойства, применение;
6) соединения алюминия, получение, свойства, применение;
7) галлий, индий, таллий, общая характеристика, получение, свойства, применение;
8) сведения о соединениях галлия, индия и таллия.

У p-элементов так же, как и у s-элементов, валентными являются электроны и орбитали внешнего слоя атома. Число внешних электронов равно номеру группы, в которой находится элемент:

Группа	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Электронная конфигурация валентного слоя атома	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

В группах p-элементов (IIIA - VIIA) можно отметить общие закономерности:

1) радиус атома сверху вниз, а энергия ионизации снизу вверх увеличиваются;

2) характерная положительная степень окисления сверху вниз уменьшается вследствие увеличения энергетического различия s- и p-орбиталей внешнего слоя;

3) координационное число возрастает сверху вниз;

4) сверху вниз в группах окислительная способность уменьшается, а восстановительная, наоборот, увеличивается;

5) неметаллические свойства сверху вниз ослабевают, а металлические – усиливаются;

6) p-элементы второго периода в каждой группе на кайносимметричной p-орбитали в нормальном состоянии имеют электроны, что существенно отражается на химии этих элементов.

К p-элементам III группы относятся типические элементы – бор и алюминий и элементы подгруппы галлия – галлий, индий и таллий. Общая электронная формула для этих элементов имеет вид: [ ] ns^2np^1, где в квадратных скобках [ ] находится электронная конфигурация благородного газа, предшествующего этому элементу.

Некоторые константы, необходимые для характеристики элементов IIIA, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

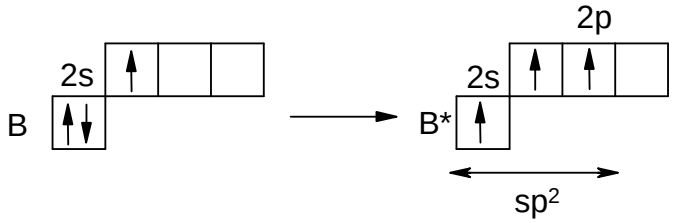
Сведения об элементах IIIA группы

Характеристики элемента	*B*	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
Металлический радиус, нм	0,097	0,143	0,139	0,166	0,171
Ковалентный радиус, нм	0,0888	0,126	0,127	0,144	0,147
Условный радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,020	0,057	0,062	0,092	0,105
Энергия ионизации $Э^0 > Э^{3+}$, эВ	8,298	5,986	5,998	5,786	6,110
Температура плавления, К	2313	933,2	302,8	492,8	575,5
Температура кипения, К	2823	2543	2343	2348	1730
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	2,46	2,70	5,90	7,31	11,85
$\varphi^0(Э^{3+}/Э)$, В	-	– 1,67	– 0,65	– 0,343	+ 0,71
$\varphi^0(Э^{+}/Э)$, В	-	-	-	– 0,25	– 0,336
Электроотрицательность	2,0	1,5	1,6	1,7	1,9
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$6\cdot 10^{-4}$	6,6	$4\cdot 10^{-4}$	$1{,}5\cdot 10^{-6}$	$3\cdot 10^{-5}$

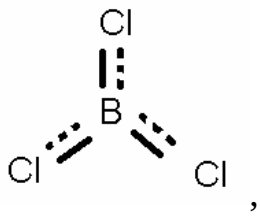
Как видно из приведенных данных, в характере изменения радиусов и энергии ионизации с увеличением атомного номера наблюдаются некоторые особенности. Так как галлий непосредственно следует за первой десяткой кайносимметричных 3d-металлов, у которых наиболее сильно проявляется эффект d-сжатия, радиус атома галлия несколько меньше, чем у предшествующего ему алюминия, а энергия ионизации выше. Вследствие d- и f-сжатия переход от индия к таллию сопровождается только незначительным увеличением атомного радиуса при значительном увеличении заряда ядра и количества электронов, что приводит к увеличению энергии ионизации у таллия. Кроме этого $6s^2$-электроны атома таллия подвержены сильному эффекту проникновения под двойной экран 5d- и 4f-электронных облаков. Поэтому s-электроны таллия с трудом участвуют в образовании химической связи. В этом проявляется «эффект инертной электронной пары».

Первый типический элемент IIIA группы бор – неметалл. Он в какой-то мере выполняет роль переходного элемента от металлического бериллия к углероду. Но поскольку у атома бора уже в нормальном состоянии на кайносимметричной 2p-орбитали имеется один электрон (в возбужденном состоянии – 2 электрона) он проявляет неметаллические свойства.

Несмотря на то, что у бора имеется только один неспаренный электрон ($2p^1$), в соединениях он функционирует как трехвалентный, при этом реализуется sp^2-гибридизация валентных орбиталей.



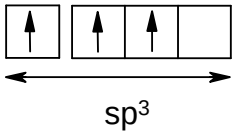
Это связано с тем, что дополнительно образующиеся две ковалентные связи дают больший выигрыш энергии, чем ее затрачивается для перевода атома бора в возбужденное состояние; sp^2-гибридное состояние стабилизируется за счет нелокализованной πp - πp-связи. Последняя образуется при участии свободной 2p-орбитали атома бора и неподеленной пары электронов связанных с ним атомов, например, в молекуле



,

где пунктирной линией показана нелокализованная π-связь. В результате уменьшается межъядерное расстояние и упрочняется связь *B – Cl*.

Бор может проявлять валентность 4 с привлечением валентной 2p-орбитали по донорно-акцепторному механизму. В этом случае реализуется sp^3-гибридизация орбиталей атома бора



например, в ионах BF_4^-, BH_4^-, которые имеют тетраэдрическое строение.

Как известно, бор проявляет диагональное сходство с кремнием. Для них наиболее характерны соединения с положительной степенью окисления. Для обоих элементов их низшие гидриды малоустойчивы и газообразны. Много общего имеет химия кислородных соединений бора и кремния: кислотная природа оксидов и гидроксидов, способность образовывать многочисленные полимерные соединения.

В природе бор встречается в виде кислородных соединений: борной кислоты H_3BO_3, буры $Na_2B_4O \cdot 10H_2O$.

Бор имеет более 10 аллотропных модификаций. Атомы бора в них объединены в группировки B_{12}, имеющие форму икосаэдра. Кристаллы бора темно-серого цвета, тугоплавки, диамагнитны, обладают полупроводниковыми свойствами.

В обычных условиях бор весьма инертен и взаимодействует только со фтором; при нагревании (673 – 973 К) окисляется кислородом, серой, хлором, азотом (выше 1473 К). С водородом бор не взаимодействует. При сильном нагревании бор может проявлять восстановительную способность и в отношении таких устойчивых оксидов, как SiO_2, P_2O_5 и др.

$$3SiO_2 + 4B = 3Si + 2B_2O_3 \text{ (1573 - 1773 К)}$$

На бор действуют лишь горячие концентрированные азотная и серная кислота, а также царская водка, переводя его в H_3BO_3

$$B + 3HNO_{3(конц)} \xrightarrow{t} H_3BO_3 + 3NO_2$$

Аморфный бор может реагировать с концентрированной щелочью

$$2B_{(аморф)} + 2NaOH_{(конц)} + 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

Кристаллический бор со щелочами взаимодействует только в присутствии окислителя

$$4B + 4NaOH + 3O_2 = 4NaBO_2 + 2H_2O \text{ (623 – 673 К).}$$

Бор в свободном состоянии получают методом металлотермии, например

$$B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$$

При этом получается аморфный бор, загрязненный примесями. Более чистый бор получают электролизом фтороборатов. Наиболее чистый бор получают с помощью реакций

$$2BBr_3 + 3H_2 = 2B + 6HBr$$

$$B_2H_6 = 2B + 3H_2$$

С металлами бор образует бориды состава M_4B, M_2B, MB, M_3B_4, MB_2, MB_6, MB_{12}. С возрастанием содержания бора на первый план выдвигаются неполярные ковалентные связи с частичной делокализацией электронов. В целом между атомами реализуется химическая связь, представляющая собой наложение ковалентной, металлической и ионной. Наибольшее число соединений бора образуется с переходными металлами. Многие из них представляют собой фазы внедрения и являются металлоподобными боридами. Они исключительно тугоплавки, жаростойки, жаропрочны и коррозионностойки. Кроме того, отличаются высокой твердостью, электрической проводимостью и теплопроводностью.

В соединениях с более высокоотрицательными, чем он, элементами у бора проявляется степень окисления +3. К таким соединениям относятся галогениды, оксиды, сульфиды, нитриды, гидриды, а также анионные комплексы $[BF_3OH]^-$, $[BF_4]^-$, $[B(OH)_4]^-$, $[BF_3H]^-$ и др.

Оксид B_2O_3 существует в виде нескольких модификаций. Кристаллический химически пассивен. Аморфный реагирует с водой, щелочами, концентрированной HF

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3$$

$$2B_2O_3 + 2NaOH_{(разб)} = Na_2B_4O_7 + H_2O$$

$$B_2O_3 + 2NaOH_{(конц)} + 3H_2O = 2Na[B(OH)_4]$$

$$B_2O_3 + 8HF_{(конц)} = 2H[BF_4] + 3H_2O$$

Оксид B_2O_3 и другие бинарные соединения бора (III) являются кислотными. Получают B_2O_3 обезвоживанием H_3BO_3.

Галогениды типа BX_3 известны для всех галогенов и могут быть получены из простых веществ при нагревании. Все они бесцветны, молекулы имеют форму плоского треугольника с атомами бора в центре (sp^2-гибридные орбитали). В обычных условиях BF_3 – газ, BCl_3, BBr_3 – жидкости, BJ_3 – твердое вещество. В ряду BF_3 – BCl_3 – BBr_3 – BI_3 устойчивость быстро уменьшается, т.к. в этом ряду увеличивается длина связи B–X и уменьшается ее энергия.

Кислотная природа галогенидов бора (III) проявляется, например, при их гидролизе

$$BX_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HX.$$

Вследствие этого BCl_3 и BBr_3 во влажном воздухе дымят, а взаимодействие BI_3 с водой протекает со взрывом.

При взаимодействии трифторида бора BF_3 с основными фторидами образуются тетрафторбораты.

По кристаллической структуре и растворимости они очень близки к соответствующим перхлоратам.

При гидролизе BF_3 наряду с ортоборной кислотой получается тетрафторборная кислота $H[BF_4]$

$$4BF_3 + 6H_2O = 3H_3O^+ + 3[BF_4]^- + H_3BO_3.$$

В свободном состоянии $H[BF_4]$ не получена. Ее водный раствор – сильная кислота. Эта кислота может быть получена также при взаимодействии H_3BO_3 с плавиковой кислотой.

Сульфид бора B_2S_3 – стеклообразное вещество, водой полностью разлагается

$$B_2S_3 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S\uparrow$$

Нитрид бора *BN* существует в виде двух модификаций.

При взаимодействии простых веществ образуется модификация с гексагональной атомно-слоистой структурой типа графита, которая при 2073 К и давлении 8 ГПа превращается в алмазоподобную модификацию - боразон. В этой модификации атомы бора и азота находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Боразон имеет кристаллическую решетку типа алмаза и по механической прочности и термической устойчивости превосходит алмаз. Боразон выдерживает на воздухе температуру до 2773 К, тогда как алмаз сгорает при 1173 К.

Гидриды бора (бораны) в виде смеси с водородом получают при действии кислот на некоторые химически активные бориды, например

$$6MgB_2 + 12HCl = H_2 + B_4H_{10} + 6MgCl_2 + 8B.$$

Простейшее водородное соединение бора BH_3 в обычных условиях не существует. Это объясняется его координационной ненасыщенностью и невозможностью образования делокализованной π-связи, которая стабилизировала бы sp^2-гибридное состояние атома бора. Координационное насыщение атома бора возникает при объединении двух молекул BH_3 друг с другом

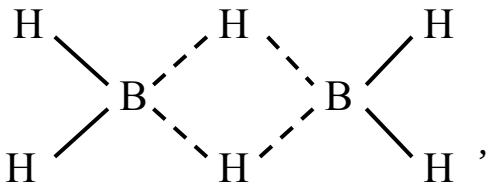
$$BH_{3(г)} + BH_{3(г)} = B_2H_{6(г)}; \quad \Delta_rG^0_{298} = -127 \text{ кДж}.$$

Из выделенных в свободное состояние гидридов бора состава B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6} простейшими представителями являются: B_2H_6, B_4H_{10} – газы, B_5H_9 и B_6H_{10} – жидкости, $B_{10}H_{14}$ – твердое вещество.

Для всех боранов $\Delta_rG^0_{298} >> 0$, поэтому их получают косвенным путем.

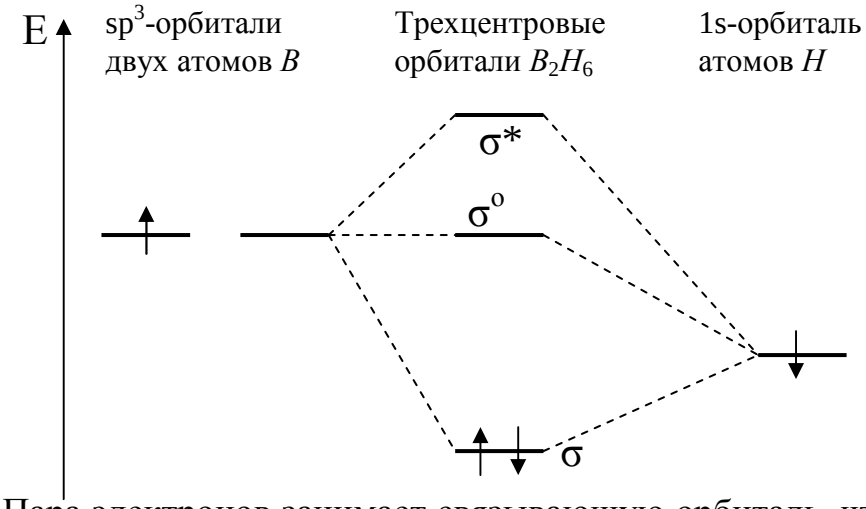
Необычность гидридов бора состоит в том, что они являются соединениями с дефицитом электронов, поэтому для понимания их природы представлений о классической валентности недостаточно. Например, в диборане B_2H_6 общее число валентных электронов равно 12, а связей – 8, и для их образования необходимо 16 электронов.

Для объяснения необычной стехиометрии боранов вводится понятие о многоцентровых связях. Тогда структурную формулу диборана можно представить в виде



,

где пунктиром обозначены трехцентровые двухэлектронные связи. В соответствии с методом молекулярных орбиталей энергетическая диаграмма уровней трехцентровых орбиталей молекулы B_2H_6 имеет вид



Пара электронов занимает связывающую орбиталь, что обеспечивает устойчивость молекулы B_2H_6. В молекулах других боранов помимо двухцентровых (внешних) связей B–H и трехцентровых (мостиковых) связей B–H–B проявляются также связи B–B. В результате возникают довольно сложные структуры.

Бороводороды химически весьма активны. На воздухе большинство боранов самовоспламеняются и сгорают с выделением большого количества теплоты. Водой они разлагаются с выделением водорода

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2.$$

Большинство боранов имеют отвратительный запах и очень ядовиты.

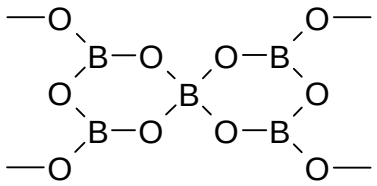
Бинарные соединения бора (III) при взаимодействии с основными соединениями образуют анионные комплексы, из которых наиболее просты по составу $[BF_4]^-$, $[BF_3OH]^-$, $[BF_2(OH)_2]^-$, $[BF_3H]^-$, $[BF_2H_2]^-$, $[BH_4]^-$.

Все эти комплексы соответствуют sp^3-гибридному состоянию атома бора и имеют тетраэдрическую структуру.

Гидридобораты известны для многих элементов. Тетрагидридобораты щелочных и щелочно-земельных металлов являются преимущественно ионными соединениями, т.е. типичными солями. В практике чаще всего используют $Na[BH_4]$ – бесцветную соль, хорошо растворимую в воде. При обычной температуре гидролизуется очень медленно. Тетрагидридоборат натрия можно получить с помощью реакции

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \xrightarrow{эфир} Na[BH_4] + 3CH_3ONa.$$

Для бора характерно образование различных оксоборатов. Оксоборатные анионы, подобно оксиду бора, в большинстве своем полимерны. В качестве простейших представителей можно указать циклический метаборатный анион $(BO_2)_3^{3-}$ и полиметаборатный анион $(BO_2)_n^{n-}$. Указанные анионы состоят из плоских треугольных структурных единиц, что соответствует sp^2-гибридному состоянию орбиталей бора. В оксоборатах атомы бора могут находиться также и в sp^3-гибридном состоянии, например, в структурной единице



четыре атома бора находятся в sp^2-гибридном, а один – в sp^3-гибридном состоянии (центральный атом бора). Сочетание треугольных $[BO_3]$ и тетраэдрических $[BO_4]$ структурных единиц между собой в оксоборатах может быть разнообразным.

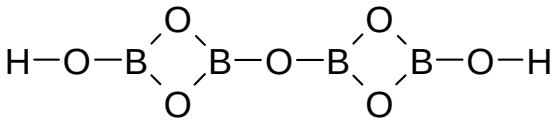
Большинство оксоборатов в воде не растворяются. Исключение составляют бораты s-элементов I группы ПСМ. Чаще других оксоборатов используется тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ в виде кристаллогидрата $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура). Оксобораты активных металлов в воде подвержены гидролизу и поэтому их растворы имеют щелочную реакцию.

Оксобораты водорода – белые кристаллические вещества. К ним относятся H_3BO_3 (ортоборная кислота или просто борная кислота), HBO_2 (ме-

таборная кислота), $H_2B_4O_7$ (тетраборная кислота). Борная кислота сравнительно малорастворима в воде, является очень слабой одноосновной кислотой. Ее диссоциация в воде может быть представлена уравнением

$$B(OH)_3 + 2H_2O \leftrightarrow [B(OH)_4]^- + H_4O^+;\ pK = 9{,}15.$$

При нагревании (333 – 433 К) ортоборная кислота H_3BO_3 отщепляет воду и переходит в полимерный диоксоборат водорода – метаборную кислоту. Строение неизвестной в свободном состоянии тетраборной кислоты $H_2B_4O_7$ может быть представлено следующим образом



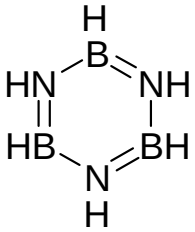
($pK_1 = 4$, $pK_2 = 5$). Ее соли – тетрабораты хорошо известны и встречаются в природе. В водном растворе $H_2B_4O_7$ легко гидратируется

$$H_2B_4O_7 + 5H_2O = 4H_3BO_3,$$

а при нейтрализации H_3BO_3 избытком щелочи образуются тетрабораты

$$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O.$$

С азотом бор может образовывать соединения, аналогичные соединениям углерода, например, **боразол**, который по структуре и ряду свойств близок к бензолу. Молекула боразола может быть представлена структурной формулой



Реакционная способность боразола выше, чем у бензола. Боразол разлагается при нагревании на воздухе, в воде и при действии кислот. В обычных условиях боразол – бесцветная жидкость, $t_{кип} = 327$ К.

Второй типический элемент IIIA группы – алюминий. У алюминия по сравнению с бором атомный радиус больше, а потенциал ионизации меньше (см. табл. 2.1), следовательно, возрастают металлические свойства. Алюминий – типичный амфотерный элемент и поэтому он и его гидроксид могут реагировать и с кислотами, и со щелочами. В отличие от бора для него характерны не только анионные, но и катионные комплексы. Так,

в зависимости от pH водного раствора существуют катионный комплекс $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ и анионный гидроксокомплекс $[Al(OH)_6]^{3-}$.

Характерной для алюминия, как и для бора, является степень окисления +3, а координационное число может быть равным 4 (sp^3-гибридизация) и 6 (sp^3d^2-гибридизация).

Алюминий – один из самых распространенных на Земле элементов, занимает третье место после кислорода и кремния. В земной коре он находится главным образом в виде соединений с кислородом: боксит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$), корунд (Al_2O_3), алюмосиликаты. В алюмосиликатах сосредоточена основная масса алюминия земной коры.

В виде простого вещества алюминий – серебристо-белый металл, обладающий высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, исключительно пластичен.

Алюминий химически активен, но на воздухе покрывается тончайшей (0,00001 мм) оксидной пленкой, надежно защищающей металл от дальнейшего окисления и обеспечивающей его довольно высокую коррозионную стойкость. Так, алюминий горит в кислороде лишь при высокой температуре и притом в мелкодисперсном состоянии. Подобным образом протекает его взаимодействие с серой. С хлором и бромом он реагирует при обычной температуре, а с иодом – при нагревании или в присутствии воды как катализатора. При сильном нагревании взаимодействует с азотом (1073 °C) и углеродом (2273 °C). С водородом непосредственно не взаимодействует.

Из-за высокого сродства к кислороду ($\Delta_f G^o_{298}(Al_2O_3)$ = – 1582 кДж/моль) алюминий активно восстанавливает многие металлы из оксидов (алюмотермия).

О высокой химической (восстановительной) активности алюминия свидетельствуют также значения его стандартного электродного потенциала в кислой среде ($\varphi^0_{Al^{3+}/Al}$ = – 1,66 В) и щелочной среде ($\varphi^0_{AlO_2^-/Al}$ = – 2,35 В).

Алюминий растворяется в растворах кислот и щелочей, образуя соответственно катионные и анионные комплексы

$$2Al + 6H_3O^+ + 6H_2O = 3H_2\uparrow + 2[Al(H_2O)_6]^{3+}$$

$$2Al + 6H_2O + 6OH^- = 3H_2\uparrow + 2[Al(OH)_6]^{3-}$$

Алюминий может взаимодействовать с водой только в случае удаления с его поверхности оксидной пленки, например, амальгированием ртутью

$$2Al(Hg) + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow + 2Hg\downarrow.$$

В щелочной среде алюминий восстанавливает нитраты до аммиака

$$8Al_{(порошок)} + 18H_2O + 3KNO_3 + 5KOH = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3\uparrow.$$

При действии окислителей, например, концентрированной азотной кислоты или $K_2Cr_2O_7$, а также при анодной электрохимической обработке толщина оксидной пленки на поверхности алюминия увеличивается. Это повышает его коррозионную устойчивость, что позволяет использовать емкости из алюминия для перевозки концентрированной азотной кислоты и расширяет сферы применения алюминия.

В промышленности алюминий получают электролизом раствора глинозема Al_2O_3 в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$. В расплаве Al_2O_3 диссоциирует на ионы

$$Al_2O_3 \leftrightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

При электролизе на катоде восстанавливаются ионы Al^{3+}

$$Al^{3+} + 3\bar{e} = Al\,,$$

а на графитовом аноде происходит процесс

$$4AlO_3^{3-} - 12\bar{e} = 2Al_2O_3 + 3O_2\uparrow.$$

Для алюминия известно значительное количество соединений, в которых он проявляет степень окисления +3.

Оксид алюминия Al_2O_3 известен в виде нескольких модификаций. В обычных условиях наиболее устойчив α-Al_2O_3. Эта модификация встречается в природе в виде минерала корунда. Кристаллические модификации Al_2O_3 химически очень стойки, не взаимодействуют с водой и кислотами. Щелочами разрушаются лишь при длительном нагревании. Оксид алюминия (III) – белое очень тугоплавкое вещество ($T_{пл.}$ = 2326 К). Чистый Al_2O_3 получают термическим разложением алюмоаммонийных квасцов

$$2NH_4Al(SO_4)_2 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 2NH_3 + 4SO_3 + H_2O$$

или гидроксида $Al(OH)_3$ при 873 – 1073 К.

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – полимерное соединение. Полученный по обменной реакции гидроксид – студенистый белый осадок. Он легко взаимодействует со щелочью или кислотой. Но со временем осадок постепенно (с выделением воды) переходит в кристаллический $Al(OH)_3$ и теряет свою активность – «стареет».

Гидроксид алюминия – типичное амфотерное соединение.

При обезвоживании студнеобразного гидроксида алюминия получается активная форма Al_2O_3 – алюмогель. Это пористое вещество, сильно отличающееся по виду от обычного мелкокристаллического порошка Al_2O_3. Алюмогель является эффективным осушителем и хорошим носителем катализаторов (в основном никеля и платины).

Соли алюминия и кислородсодержащих кислот растворимы в воде. Нерастворим $AlPO_4$.

В растворах соли алюминия гидролизуются.

Вследствие гидролиза сульфид, карбонат, цианид и некоторые другие соли алюминия из водных растворов получить не удается

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2S + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 3Na_2SO_4.$$

Галогениды алюминия AlX_3 в обычных условиях – бесцветные кристаллические вещества. Их можно получить прямым взаимодействием простых веществ. Основной способ получения AlF_3 основан на реакции

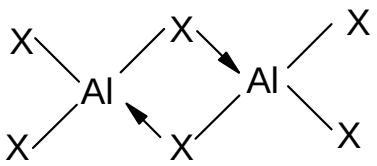
$$Al_2O_3 + 6HF = 2AlF_3 + 3H_2O,$$

а $AlCl_3$ – хлорированием Al_2O_3 в присутствии угля (при 773 – 823 К).

Фторид алюминия резко отличается по свойствам от остальных его галогенидов. Аномальные значения $\Delta_f H^o(AlF_3)$, $T_{пл}$, $T_{кип}$, $\Delta_f G^o(AlF_3)$ для AlF_3 по сравнению с другими галогенидами объясняются большей ионностью этого вещества. В отличие от других галогенидов алюминия его фторид в воде практически нерастворим.

Галогениды алюминия (кроме AlF_3) являются весьма реакционноспособными веществами. В водном растворе они сильно гидролизуются, но их гидролиз неполный и обратимый.

В парообразном состоянии $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 состоят из димерных молекул Al_2X_6



Из четырех связей три образованы по обменному механизму, а одна – по донорно-акцепторному (показана стрелкой).

Из других соединений алюминия необходимо выделить нитрат и сульфат алюминия, алюмокалиевые квасцы, алюминат натрия, гидрид алюминия, алюмогидрид лития, карбид и нитрид алюминия.

Нитрат алюминия – вещество белого цвета, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, частично гидролизуется. Растворяется в азотной кислоте. Реагирует со щелочами.

Сульфат алюминия – вещество белого цвета, плавится с разложением

$$2Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t} Al_2O_3 + 6SO_2 + O_2 \text{ (1043 – 1133 К)}$$

Хорошо растворяется в воде и при этом частично гидролизуется. Не реагирует с кислотами. Реагирует со щелочами. С сульфатами металлов в степени окисления +1 сульфат алюминия образует двойные соли типа $Me_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Эти соединения получили название алюминиевых квасцов ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – алюмокалиевые квасцы). Квасцы растворяются в воде намного хуже, чем составляющие сульфаты, а поэтому меньше подвергаются гидролизу.

Алюминат натрия – белое вещество, плавится без разложения. Полностью разлагается водой, а в сильнощелочной среде переходит в $Na[Al(OH)_4]$. Реагирует с кислотами

$$NaAlO_2 + 4HCl_{конц} = NaCl + AlCl_3 + 2H_2O$$

$$2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \xrightarrow{t} Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3\downarrow.$$

Гидрид алюминия $(AlH_3)_n$ – белый порошок, разлагающийся при нагревании выше 378 К с выделением водорода; $(AlH_3)_n$ – соединение с дефицитом электронов. При взаимодействии с основными гидридами в эфирном растворе образуются гидридоалюминаты

$$LiH + AlH_3 = Li[AlH_4].$$

Гидридоалюминаты – белые твердые вещества, бурно разлагаются водой

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \rightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2.$$

При нагревании разлагаются

$$2Li[AlH_4] \rightarrow 2LiH + 2Al + 3H_2.$$

Являются сильными восстановителями.

Трикарбид тетралюминия (Al_4C_3) – вещество желтого цвета, при прокаливании разлагается. Полностью гидролизуется водой

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow.$$

Разлагается разбавленными кислотами и концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе

$$Al_4C_3 + 6O_2 = 2Al_2O_3 + 3CO_2 \text{ (923 - 1023 К).}$$

Нитрид алюминия (*AlN*) – бесцветные кристаллы получаемые по реакции

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO \ \ (1773 - 1873 \text{ К}).$$

Непереплавленный *AlN* гидролизуется даже во влажном воздухе. После переплава он приобретает значительную химическую стойкость.

Среди s- и p-металлов алюминий является лучшим комплексообразователем. Ион Al^{3+} характеризуется большим зарядом, малым размером и вакантными 3s-, 3p- и даже 3d-орбиталями. По комплексообразовательной способности из s- и p-металлов с алюминием может сравниться только его диагональный аналог – бериллий.

В своих координационных соединениях Al^{3+} стремится к октаэдрической и тетраэдрической координации. Помимо аква-, гидроксо-, фторокомплексов для алюминия известны цианидные и роданидные комплексы, а $Na_3[AlF_6]$ (криолит) встречается даже в природе.

В природе широко распространены алюмосиликаты, в которых алюминий играет такую же роль, как кремний. Алюмосиликаты можно рассматривать как силикаты, в которых часть кремнекислородных тетраэдров SiO_4^{4-} заменена на алюмокислородные тетраэдры AlO_4^{5-}. Из алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты. Важное практическое значение имеет минерал нифелин $(Na, K)_2[Al_2Si_2O_8]$, при переработке которого можно получить такие ценные продукты, как глинозем, соду и цемент.

Среди алюмосиликатов большой интерес представляют цеолиты, в кристаллах которых имеются свободные полости, заполненные молекулами воды. Цеолиты способны обменивать воду на другие вещества. При осторожном нагревании вода постепенно удаляется без разрушения кристаллической решетки цеолита. Искусственно полученные цеолиты используются в качестве молекулярных сит, способных поглощать вещества, молекулы которых проникают в полости диаметром 0,3 - 1,3 нм. Молекулярные сита используются для разделения углеводородов, осушки газов и жидкостей. Цеолиты с внедренными в них ионами ряда d-металлов являются катализаторами.

Химические элементы галлий, индий и таллий объединяются в подгруппу галлия. Эта подгруппа располагается в периодической системе непосредственно после семейств d-элементов, и поэтому на свойствах галлия и его аналогов в значительной степени сказывается d-сжатие, а на свойствах таллия еще и f-сжатие. Этим объясняется наблюдаемый характер изменения радиусов атомов и энергий ионизации (см. табл. 2.1) в ряду *B* - *Tl*.

В связи с увеличением энергетического различия между ns- и np-орбиталями сверху вниз в IIIA группе а также проявлением эффекта инертной электронной пары участие ns^2-электронов в образовании связей уменьшается. Поэтому, если для галлия наиболее характерна степень окисления +3, то для таллия +1. Индий чаще всего проявляет степень окисления +3.

Самостоятельных минералов *Ga, In* и *Tl* практически не образуют, являются рассеянными элементами и входят в состав некоторых полиметаллических руд.

В виде простых веществ галлий, индий и таллий – легкоплавкие серебристо-белые металлы. Значения температур плавления и кипения, плотности и других характеристик приведены в табл. 2.1.

Низкая температура плавления, высокая температура кипения и склонность к переохлаждению позволяют использовать галлий в термометрах для измерения высоких температур.

Подобно алюминию галлий и индий на воздухе покрываются прочной оксидной пленкой и поэтому практически не изменяются. Таллий же медленно окисляется. При накаливании галлий и индий, и особенно таллий энергично взаимодействуют с кислородом и серой. С хлором и бромом взаимодействуют уже при обычной температуре, с иодом – при нагревании.

Так как галлий, индий и таллий расположены в ряду напряжений до водорода, они могут вытеснять его из кислот. Галлий и индий растворяются в растворе кислот. Таллий в соляной кислоте пассивирует за счет образования труднорастворимого в воде *TlCl*. При взаимодействии таллия с кислотами образуются производные *Tl*(I).

Галлий может растворяться в щелочах:

$$2Ga + 6H_2O + 6NaOH = 3H_2 + 2Na_3[Ga(OH)_6],$$

а индий и таллий в отсутствии сильных окислителей не взаимодействуют со щелочами.

Металлический галлий и его аналоги получают путем сложной химической переработки полиметаллических руд, в результате которой выделяют их оксиды или хлориды и затем химическим или электрохимическим способом восстанавливают до металлов.

Для галлия, индия и таллия известны оксиды, гидроксиды, галогениды, гидриды, различные соли.

Соединения галлия (III), индия (III) и таллия (III)

Оксиды галлия (Ga_2O_3 - белый) и индия (In_2O_3 - желтый) могут быть получены непосредственным взаимодействием простых веществ, а коричневый Tl_2O_3 образуется косвенным путем из соединений Tl (I) или окислением Tl_2O озоном.

Так как в ряду Ga – In - Tl характерная положительная степень окисления понижается от +3 до +1, устойчивость оксидов $Э_2O_3$ также понижается. Оксид таллия уже при температуре 373 К начинает терять кислород, а при нагревании выше 773 К полностью разлагается

$$Tl_2O_3 \rightarrow Tl_2O + O_2 .$$

Оксид индия In_2O_3 начинает разлагаться при температуре выше 1473 К

$$In_2O_{3(т)} \leftrightarrow In_2O_{3(г)} \leftrightarrow In_2O_{(г)} + O_{2(г)}$$

С водой оксиды $Э_2O_3$ не взаимодействуют.

Гидроксиды $Э(OH)_3$ получают аналогично $Al(OH)_3$.

У $Ga(OH)_3$ (белого цвета) основная и кислотная функции проявляются примерно в одинаковой степени; у $In(OH)_3$ (белого цвета) основные свойства преобладают над кислотами, а у $Tl(OH)_3$ (красно-коричневого цвета) кислотная функция выражена крайне слабо и практически не проявляется. Таким образом, в ряду $Ga(OH)_3$ - $In(OH)_3$ - $Tl(OH)_3$ основные свойства усиливаются.

В воде гидроксиды $Э(OH)_3$ практически нерастворимы.

Галогениды ($ЭX_3$), кроме фторидов, сравнительно легкоплавки и сильно летучи. Они легко взаимодействуют с водой. Фториды галлия и индия образуют кристаллогидраты $ЭF_3 \cdot 3H_2O$, а для остальных $ЭX_3$ характерны реакции гидролиза

$$GaCl_3 + 2H_2O = GaCl(OH)_2 \downarrow + 2HCl$$

$$2TlCl_3 + 3H_2O = Tl_2O_3 \downarrow + 6HCl .$$

Соединения таллия (I)

Для таллия (I) известны многочисленные соединения, производные же галлия (I) и индия (I) неустойчивы и являются сильными восстановителями.

Ион Tl^+ имеет радиус (0,144 нм), близкий к радиусу ионов K^+(0,133), Rb^+(0,148 нм) и Ag^+(0,126 нм). Поэтому соединения таллия (I) похожи по своим свойствам на соединения щелочных металлов и серебра. Соединения таллия (I) - преимущественно ионные, характеризуются высокими координационными числами (6 и 8).

Большинство соединений таллия (I) в воде растворяются, нерастворимы *TlCl, TlBr, TlI, Tl_2S*.

Соединения таллия (I) проявляют основные свойства, не гидролизуются или гидролизуются по аниону, т.к. *TlOH* проявляет сильноосновные свойства и является сильным электролитом.

Оксид *Tl_2O* (черного цвета) хорошо растворяется в воде, образуя гидроксид *TlOH* (желтого цвета) - сильное основание. При нагревании выше 373 К *TlOH* отщепляет воду

$$2TlOH \rightarrow Tl_2O + H_2O.$$

Как и для щелочных металлов, для *Tl*(I) комплексообразование не характерно.

Соединения галлия, индия и таллия ядовиты.

Простые вещества и соединения элементов IIIA группы широко используются в технике.

Бор и его соединения – нитрид бора *BN*, карбид *B_4C*, фосфид *BP* используются в качестве полупроводниковых материалов, а *BN* и *B_4C* – еще и в качестве сверхтвердых материалов. Борная кислота и бура применяются в медицине как дезинфицирующие средства, а также в стекольной, керамической и других отраслях.

Алюминий и его сплавы нашли широкое применение в технике и быту (от домашней утвари до современной авиатехники).

В качестве высокотемпературных полупроводниковых материалов используются *GaP* и *GaAs*.

Легкоплавкие сплавы на основе галлия находят применение в различного рода терморегуляторах и высокотемпературных термометрах.

Индий используется в качестве добавки к подшипниковым сплавам, *InP* и *InAs* – в полупроводниковой электронике.

Основная часть таллия применяется в электронике, электротехнике и технике, использующей инфракрасное излучение. Монокристаллы *TlBr* и *TlI* используются для изготовления линз и призм для приборов, обнаруживающих тепловые излучения, а *Tl_2S* – для изготовления фотоэлементов.

Вопросы для самопроверки

1. Какие общие закономерности можно отметить в группах p-элементов IIIA – VIIA групп?

2. Используя табл. 2.1, проведите сравнительную характеристику p-элементов IIIA группы:

а) каково количество валентных электронов в атомах элементов IIIA группы;

б) как изменяется радиус атома в IIIA группе сверху вниз;

в) как изменяется энергия ионизации в IIIA группе сверху вниз?

3. Укажите, в чем проявляются особенности бора.

3. Укажите основные минералы бора.

4. Как получают бор в промышленности?

5. Какими химическими свойствами обладает бор?

6. Охарактеризуйте соединения бора с металлами.

7. Какую степень окисления проявляет бор в соединениях? Почему?

8. Напишите реакцию гидролиза BF_3.

9. Какими свойствами обладает B_2O_3?

10. Какими свойствами обладают галогениды бора? Сравните их свойства.

11. Какими свойствами обладает BN?

12. В чем особенность строения гидридов бора?

13. Какими свойствами обладают гидриды бора?

14. В чем особенность оксиборатов?

15. Запишите формулы кислот бора, назовите их и изобразите структурные формулы этих кислот.

16. В чем проявляются особенности алюминия? Какими свойствами он обладает?

17. Как получают алюминий в промышленности?

18. В чем особенности свойств Al_2O_3 и $Al(OH)_3$?

19. Чем определяется поведение солей алюминия в водных растворах?

20. Характерно ли для алюминия комплексообразование и почему?

21. Охарактеризуйте подгруппу галлия.

22. Как взаимодействуют галлий, индий и таллий с кислотами и щелочами?

23. Как изменяются устойчивость и химическая активность в ряду оксидов *Ga*(III), *In*(III), и *Tl*(III)?

24. Какая степень окисления характерна для таллия и почему?

25. Какими свойствами обладают гидроксиды галлия, индия и таллия?

26. Почему соединения *Tl*(I) похожи на соединения щелочных металлов?

ТЕМА 3

p-Элементы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов IVA группы;
2) отличие свойств углерода и кремния от свойств других элементов подгруппы;
3) углерод, получение, свойства, применение;
4) соединения углерода, строение молекул, получение, свойства, применение;
5) кремний, получение, свойства, применение;
6) соединения кремния, строение молекул, получение, свойства, применение;
7) германий, олово, свинец; общая характеристика элементов, получение, свойства, применение германия, олова и свинца;
8) соединения германия, олова, свинца; получение, свойства, применение;
9) сопоставление устойчивости, кислотно-основных свойств и окислительно-восстановительной активности соединений германия, олова и свинца.

К p-элементам IVA группы относятся углерод *C*, кремний *Si*, германий *Ge*, олово *Sn* и свинец *Pb*. Углерод и кремний относятся к типическим, а германий, олово и свинец составляют подгруппу германия. Электронная формула атомов элементов имеет вид [ ]ns^2np^2. Основные сведения о p-элементах IVA группы приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

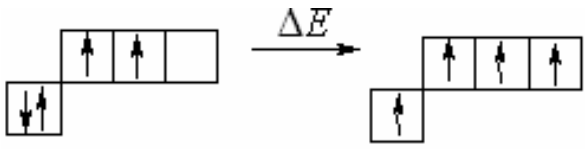
Сведения об элементах IVA группы

Характеристика элемента		*C*	*Si*	*Ge*	*Sn*	*Pb*
Металлический радиус, нм		-	0,134	0,139	0,158	0,175
Ковалентный радиус, нм		0,077	0,117	0,122	0,140	-
Условный радиус, нм	иона $Э^{2+}$	-	-	0,065	0,102	0,126
	иона $Э^{4+}$	0,020	0,039	0,044	0,067	0,076
Энергия ионизации, эВ		11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Сродство к электрону, эВ		1,26	1,38	1,11	1,23	0,36
Плотность·10^{-3}, кг/м^3		3,52	2,33	5,32	7,29	11,34
$T_{пл}$, К		> 3773 (алмаз)	1688	1246	505	600
$T_{кип}$, К		–	3973	3103	2893	2018
$\Delta_S H^0_{298}$, кДж/моль		716 (алмаз)	469	383	301	196
Содержание в земной коре, % (мол. доли)		0,15	20,0	$2\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$1,6\cdot10^{-4}$

Как видно из табл. 3.1, углерод существенно отличается от других p-элементов группы высоким значением энергии ионизации и малым ковалентным радиусом. Углерод – типичный неметаллический элемент. В ряду *C – Si – Ge – Sn – Pb* энергия ионизации уменьшается, а, следовательно, неметаллические признаки элементов ослабевают, металлические усиливаются. В характере изменения свойств атомов и соединений в этом ряду проявляется вторичная периодичность (см. рис. 5 – введение).

Все элементы четвертой группы содержат по четыре валентных электрона независимо от их орбитального происхождения. Это число валентных электронов является оптимальным, например, для возникновения тетраэдрических связей по обменному механизму.

Первым типическим элементом в IVA группе является углерод. В невозбужденном состоянии атом углерода имеет электронную формулу $1s^2 2s^2 p^2$, а при возбуждении один электрон с 2s-орбитали переходит на 2p-орбиталь



В результате спин-валентность углерода повышается с двух до четырех. Энергия, необходимая для возбуждения (ΔE), компенсируется энергией, которая выделяется при образовании двух дополнительных ковалентных связей. Различие между s- и p-электронами снимается sp-, sp^2- или sp^3-гибридизацией, которым подвергается атом углерода в зависимости от партнера по химическим связям.

Особенностью электронного строения атома углерода является равенство количества валентных электронов и валентных орбиталей. Это одна из основных причин большой устойчивости связи С–С и исключительной склонности углерода к образованию гомоцепей из-за отсутствия эффекта отталкивания несвязывающих электронных пар. Проявлением эффекта отталкивания несвязывающих электронных пар можно объяснить резкое уменьшение энергии связей Э–Э от углерода к фтору

Э – Э	≡ C – C ≡	$= \ddot{N} - \ddot{N} =$	$-\ddot{O}-\ddot{O}-$	$:\ddot{F}-\ddot{F}:$
$E_{Э-Э}$, кДж/моль	374	250	210	159

Помимо одинарных связей углерод легко образует кратные связи и при этом для него характерны только $\pi_{p\text{-}p}$-связи из-за отсутствия в его атоме d-орбиталей.

В большинстве неорганических соединений углерод проявляет степени окисления – 4, + 4, + 2.

В земной коре углерод находится в составе карбонатных минералов, каменного угля, нефти, природного газа и других ископаемых. Углерод – главная составная часть животного и растительного мира.

В качестве простых веществ углерод встречается в природе в виде трех аллотропных модификаций: алмаза, графита и карбина. Все они – гомоатомные соединения углерода с различным кристаллохимическим строением.

Алмаз – бесцветное, прозрачное, сильно преломляющее свет кристаллическое вещество с атомной координационной кубической решеткой.

Каждый атом углерода в алмазе находится в sp^3-гибридном состоянии и образует равноценные прочные σ-связи с четырьмя соседями. Это обусловливает исключительную твердость и диэлектрические свойства алмаза.

Графит – слоистое кристаллическое вещество с гексагональной структурой. В соответствии с sp^2-гибридизацией орбиталей атомы углерода объединяются в макромолекулы $C_{2\infty}$, представляющие собой бесконечные слои из шестичленных колец. В графите sp^2-гибридное состояние атомов углерода стабилизируется делокализованной π-связью, образованной за счет четвертого электрона каждого из атомов макромолекулы. Так как π-связь в графите делокализована в пределах всей макромолекулы, это определяет его электрическую проводимость, серый цвет и металлический блеск. Углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку за счет межмолекулярных сил, которые значительно слабее химических связей в плоскости макромолекулы. Поэтому графит мягок, легко расслаивается и химически несколько активнее алмаза.

Карбин был вначале получен искусственно при окислительной конденсации ацетилена в виде белого вещества с гексагональной решеткой, построенной из слабо связанных прямолинейных цепей $(=C=C=)_n$, в которых каждый атом углерода находится в sp-гибридизации, образуя по две σ_{p-p}- и π_{p-p}-связи. При нагревании до 1073 К карбин превращается в графит. В природе карбин был обнаружен в виде вкраплений в графит (минерал чаоит). Карбин является полупроводником. Его электрическая проводимость под действием света резко возрастает.

В результате сочетания атомов углерода разных гибридных состояний в единой полимерной структуре возникает множество аморфных форм углерода, например, **стеклоуглерод**, в котором беспорядочно связаны между собой структурные фрагменты алмаза, графита и карбина. Стеклоуглерод обладает уникальными свойствами – тугоплавкостью (остается твердым до 3973 К), высокой механической прочностью, электрической проводимостью, устойчивостью к агрессивным средам. Поэтому он нашел применение в атомной энергетике, электрохимических производствах, химической технике. Стекловидное углеродистое волокно используют в космонавтике, авиации и других областях.

Большой интерес вызывает сравнительно недавно полученная новая модификация углерода – **фуллерен**. Молекулы фуллерена состоят из 60 или 70 атомов и по форме напоминают C_{60} – футбольный мяч, а C_{70} – мяч для регби, поверхность которых образована пяти- и шестиугольниками из атомов углерода. Фуллерен химически стоек, тверд. Геометрическая форма молекул фуллерена разрешает вводить в их внутреннюю полость другие вещества, что позволяет создавать материалы с принципиально новыми свойствами. Имеются сведения о создании новых катализаторов на основе фуллеренов.

Углерод с менее электроотрицательными элементами образует **карбиды** – соединения с отрицательной степенью окисления углерода. В таких соединениях минимальное значение степени окисления углерода может быть (– 4), но, так как для него характерно образование гомоцепей, состав большинства карбидов не отвечает этой степени окисления.

По типу химической связи карбиды можно разделить на три группы: **ковалентные**, **ионно-ковалентные** и **металлические**. Простейшим ковалентным карбидом является метан CH_4, молекула которого имеет правильную тетраэдрическую форму, соответствующую sp^3-гибридному состоянию атома углерода.

Метан – бесцветный, не имеющий запаха газ, химически весьма инертен вследствие валентной и координационной насыщенности. На него не действуют кислоты и щелочи. В химических реакциях он проявляет восстановительные свойства

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

С кислородом образует чрезвычайно взрывоопасные смеси.

Ковалентные карбиды бора B_4C и кремния SiC - полимерные вещества, характеризующиеся высокой твердостью, тугоплавкостью и химической инертностью.

Ионно-ковалентные карбиды, например, Be_2C и Al_4C_3 – кристаллические солеподобные вещества, взаимодействующие с водой и разбавленными кислотами с выделением углеводородов

$$Al_4C_{3(тв)} + 12H_2O_{(ж)} = 4Al(OH)_{3(тв)} + 3CH_{4(г)}$$

Металлические карбиды углерод образует с d-элементами IV – VIII групп. Карбиды этого типа представляют собой соединения включения; в них атомы углерода занимают пустоты в плотно упакованных структурах металлов и поэтому могут иметь различный состав (TiC, HfC, Mo_2C, Mn_3C, Fe_3C и т.д.). Эти карбиды проявляют металлические признаки: металлический блеск, высокую электрическую проводимость и др. Металлические карбиды входят в состав чугунов и сталей, придавая им твердость, износостойкость и другие ценные качества. На основе карбидов W, Ti и Ta производят сверхтвердые и тугоплавкие сплавы. Сплав, состоящий из 20 % HfC и 80 % TaC, - самый тугоплавкий из известных веществ ($T_{пл}$ = 4673 К).

Углерод образует многообразные **перкарбиды** (C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 - ковалентные перкарбиды). Из солеподобных перкарбидов лучше изучены ацетилиды типа $\overset{+1}{M}_2C_2$, $\overset{+2}{M}C_2$ и $\overset{+3}{M}(C_2)_3$. Из них наибольшее практическое значение имеет ацетилид кальция CaC_2 (в технике называют карбидом), получаемый нагреванием CaO с коксом в электропечах

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

Ацетилиды более или менее легко разлагаются водой

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

с образованием ацетилена. Эта реакция используется в технике для получения C_2H_2 при газовой сварке металлов.

С более электроотрицательными элементами углерод образует соединения, в которых проявляет степень окисления +2 (CO, CS, HCN) или степень окисления +4 (CO_2, CX_4, CS_2, $COCl_2$, H_2CO_3, карбонаты, H_2CS_3, сульфидокарбонаты и др.).

По химической природе соединения углерода (IV) являются кислотными, что можно подтвердить реакциями

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

$$COCl_2 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HCl$$

$$CO_2 + 2KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

$$CX_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HX\ ,$$

где X - галоген.

Свойства тетрагалогенидов зависят от природы галогена. В обычных условиях CF_4 - газ, CCl_4 - жидкость, CBr_4 и CI_4 - твердые вещества. По мере увеличения длины и ослабления прочности связи $C - X$ в ряду $CF_4 - CCl_4 - CBr_4 - CI_4$ устойчивость соединений снижается и возрастает химическая активность. Тетрафторид углерода очень устойчив к нагреванию и химическим реагентам, CCl_4 менее устойчив, однако не разлагается щелочами и кислотами. Его гидролиз протекает лишь при высокой температуре в присутствии катализатора.

Из тетрагалогенидов наибольшее практическое применение имеет CCl_4, получаемый по реакции

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{kt} CCl_4 + S_2Cl_2\ .$$

Смешанный фторид-хлорид углерода CCl_2F_2 - фреон – применяется ограниченно, т.к. его пары разрушают озоновый слой Земли.

Диоксид углерода CO_2 является типично кислотным оксидом, который в технике получают термическим разложением $CaCO_3$, а в лаборатории – при действии HCl на мрамор. Молекула CO_2 имеет линейную форму ($l_{C\text{-}O}$ = 0,1162 нм) и неполярна (μ = 0). Оксид углерода (IV) плохо растворим в воде (при 273 К в 1 л H_2O растворяется 1,7 л CO_2, а при 288 К – 1 л). Бóльшая часть CO_2 в водном растворе находится в виде гидрата $CO_2 \cdot H_2O$ и только часть в виде H_2CO_3 (угольная кислота).

Угольная кислота – слабая двухосновная кислота (K_{K1} = $4{,}5 \cdot 10^{-7}$, K_{K2} = $4{,}8 \cdot 10^{-11}$), неустойчивая в свободном состоянии. Ее соли – оксокарбонаты получают взаимодействием CO_2 с растворами щелочей или по обменным реакциям. В воде растворимы лишь карбонаты натрия, калия, рубидия, цезия. При действии CO_2 на карбонаты в присутствии воды образуются гидрокарбонаты

$$CaCO_{3(т)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow Ca(HCO_3)_{2(р)}\ .$$

Гидрокарбонаты в отличие от карбонатов в большинстве своем растворимы в воде.

Дисульфид углерода CS_2 (сероуглерод) в обычных условиях – летучая бесцветная жидкость, получаемая при взаимодействии паров серы с раскаленным углем. Сероуглерод легко окисляется, а при небольшом нагреве воспламеняется на воздухе

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 .$$

В воде CS_2 не растворяется, а при нагревании гидролизуется

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S \ \text{(423 К)}.$$

Сероуглерод используется в качестве растворителя и ядохимиката.

При взаимодействии сероуглерода с основными сульфидами образуются сульфидокарбонаты (IV) (тиокарбонаты)

$$CS_2 + K_2S = K_2[CS_3],$$

которые являются солями слабой тиоугольной кислоты H_2CS_3. В водном растворе H_2CS_3 постепенно разлагается

$$H_2CS_3 + 3H_2O = H_2CO_3 + 3H_2S \uparrow .$$

Из нитридокарбонатов важное значение имеет так называемый **цианамид кальция** $CaCN_2$. Его получают при нагревании с помощью реакции

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C .$$

Цианамид кальция применяется в качестве удобрения.

Сульфидонитридокарбонат (IV) водорода $HSCN$ (тиоцианат водорода) $H - S - C \equiv N$ - бесцветная очень неустойчивая маслянистая жидкость. С водой смешивается в любых отношениях, образуя сильную (типа HCl) тиоцианистоводородную кислоту (K_{K1} = 0,14). Тиоцианаты (роданиды) в основном применяют при крашении тканей, а NH_4SCN используют в качестве реактива на ион Fe^{3+} (образуется $Fe(SCN)_3$ красного цвета).

Производные углерода (II) – это CO, CS, HCN. В молекуле CO, как и в молекуле N_2, имеется тройная связь, что определяет большую энергию диссоциации и малое межъядерное расстояние. Получается CO при сгорании углерода или его соединений в недостатке кислорода, а также в результате взаимодействия CO_2 с раскаленным углем

$$CO_{2(г)} + C(m) \leftrightarrow 2CO_{(г)} .$$

Оксид углерода (II) – бесцветный очень ядовитый газ без запаха. В лаборатории его получают, приливая по каплям муравьиную кислоту к концентрированной серной кислоте (водоотнимающее средство)

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\ конц} CO + H_2O\,.$$

В промышленности CO получают газификацией твердого топлива.

В отличие от CO_2 оксид углерода (II) не обладает кислотными свойствами и является несолеобразующим оксидом. Для него наиболее характерны реакции окисления и присоединения

$$PdCl_{2(р)} + CO_{(г)} + H_2O_{(ж)} = Pd_{(т)} + 2HCl_{(р)} + CO_{2(г)},$$

$$CO_{(г)} + Cl_{2(г)} = COCl_{2(г)}\ \text{(фосген – отравляющее вещество)},$$

$$\overset{0}{Fe}_{(т)} + 5CO_{(г)} = \overset{0}{Fe}(CO)_{5(ж)}\,.$$

Молекула цианида водорода HCN имеет линейную структуру и существует в двух таутомерных формах

$$H - C \equiv N \leftrightarrow H - N \equiv C\ \text{(изоцианид водорода)}.$$

Первый изомер устойчивее. Молекулы HCN обладают высокой полярностью и за счет водородной связи ассоциируют в бесцветную жидкость ($T_{кип}$ = 298,7 К). Цианид водорода смешивается с водой в любых отношениях. Его водный раствор – очень слабая кислота ($K_K = 7{,}9\cdot10^{-10}$) и называется синильной или циановодородной. HCN и ее соли (цианиды) – сильнейшие неорганические яды.

Цианиды проявляют восстановительные свойства

$$2NaCN_{(р)} + O_{2(г)} \xrightarrow{t^\circ} 2NaOCN\ \text{(цианат натрия)}$$

$$NaCN_{(р)} + S_{(т)} \xrightarrow{кип} NaSCN$$

Цианид водорода обычно получают при 1173 К над платиновым катализатором

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 2HCN + 6H_2O\,,$$

а цианиды – при восстановлении углеродом карбонатов при нагревании

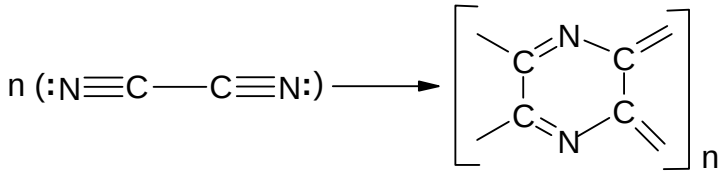
$$Na_2CO_3 + C + 2NH_3 = 2NaCN + 3H_2O$$

Цианид водорода применяют в органическом синтезе, а $NaCN$ и KCN - при добыче золота и получении комплексных соединений.

При нагревании цианидов малоактивных металлов до 623 - 723 К образуется **дициан** $(CN)_2$

$$Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2 .$$

Это очень реакционноспособный ядовитый газ. В чистом виде он устойчив, но при нагревании полимеризуется



Дициан часто называют псевдогалогеном, так как в некоторых реакциях он ведет себя подобно галогенам

$$(CN)_2 + H_2 = 2HCN$$

$$(CN)_2 + 2KOH = KCN + KCNO + H_2O$$

$$(CN)_2 + Cl_2 = 2\overset{+4\ -3\ -1}{C\ N\ Cl} .$$

При окислении цианидов образуются соли циановой кислоты $HCNO$. Свободная циановая кислота – летучая ($T_{кип}$ = 298 К), неустойчивая жидкость, водный раствор – кислота средней силы.

Химическое строение $HCNO$ отвечает трем структурам:

$$H - O - C \equiv N \leftrightarrow H - N = C = O; \quad H - O - N \rightarrow C$$

циановая кислота — *изоциановая кислота* — *гремучая кислота*

Гремучая кислота очень неустойчива, существует только в растворах. Ее соли – фульминаты – взрывчатые вещества

$$Hg(ONC)_2 = Hg + 2CO + N_2 .$$

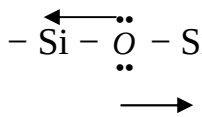
Фульминат ртути (гремучая ртуть) используется в качестве детонаторов, т.к. взрывается при ударе.

Второй типический элемент IVA группы – кремний – является типовым аналогом углерода. Как и у углерода, у атома кремния в невозбужденном состоянии на s-орбитали находятся два спаренных электрона, а p-орбитали имеют два неспаренных электрона. Однако в связи с увеличением числа электронных слоев у кремния наблюдается рост атомного радиуса, понижение энергии ионизации, уменьшение сродства к электрону и электроотрицательности. Возрастание радиуса атома ведет к увеличению

длины и уменьшению прочности межатомных связей, что приводит к сужению запретной зоны (см. зонная теория твердых тел) и увеличению электрической проводимости. Если алмаз – диэлектрик, то кристаллический кремний – полупроводник. Существенное влияние на химию кремния оказывает возможность использования при образовании связей 3d-орбиталей. Это расширяет координационные возможности атома кремния. Если для углерода были характерны sp-, sp^2- и sp^3-гибридные состояния, то для кремния – sp^3- и sp^3d^2-гибридные состояния (координационные числа 4 и 6).

Для кремния характерно дополнительное π_{p-d}-связывание, в отличие от π_{p-p}-взаимодействия у углерода. Поэтому прочность связи кремния с кислородом, азотом и галогенами из-за дополнительного π-связывания выше, чем соответствующих связей для углерода.

Вследствие малой прочности гомоатомных связей кремний в отличие от углерода не образует устойчивых гомоцепей. Для него характерно образование гетероцепей, особенно с кислородом



где стрелками показано дополнительное π_{p-d}-взаимодействие.

Энергии различных связей углерода и кремния, подтверждающие характерность дополнительного π_{p-d}-взаимодействия для кремния за счет участия 3d-орбиталей, приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Энергии связей (кДж/моль)

Элемент	*C*	*Si*	*H*	*O*	*N*	*F*	*Cl*	*Br*	*I*
Углерод	347,7	328,3	414,2	359,3	206,5	487,7	340,1	285,6	214,4
Кремний	328,3	176,6	319,5	445,1	330,8	567,7	382,4	310,3	235,9

Для химии кремния принципиальное значение имеет большое сродство к кислороду ($E_{Si\text{-}O}$ = 445,1 кДж/моль) и поэтому не случайно земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO_2, его гидратных форм $xSiO_2 \cdot yH_2O$, различных силикатных и алюмосиликатных пород. По распространенности на Земле кремний уступает только кислороду. В природе кремний находится только в связанном состоянии. Важнейшими минералами кремния являются кремнезем SiO_2, каолинит $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, полевые шпаты $MeAl(Si_3O_8)$, где $Me - K, Na$, слюды $MeЭAl(Si_3O_{10})(OH,F)_2$, где $Me - Li, Na, K$, а $Э - Al, Fe, Mg$.

Технический кремний получают в электропечах при 1723 – 2023 К

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO,$$

а кремний высокой степени чистоты – при разложении силанов и SiI_4

$$SiH_4 \xrightarrow{t^\circ} Si + 2H_2$$

$$SiI_4 \xrightarrow{t^\circ} Si + 2I_2.$$

Наиболее устойчивой у кремния является алмазоподобная (кубическая) модификация, где атомы кремния находятся в характерном sp^3-гибридном состоянии, а так как sp^2-гибридизация для кремния мало характерна, то и графитоподобная модификация кремния неустойчива.

Химическая активность кремния сильно зависит от состояния его поверхности. Аморфный кремний является более реакционноспособным, чем кристаллический. Высокую реакционную активность проявляет расплавленный кремний.

Со фтором кремний реагирует на холоде, а с другими неметаллами – хлором, бромом, кислородом, серой – он начинает реагировать лишь при нагревании. Взаимодействие с углеродом, азотом, бором протекает при высоких температурах. При нагревании с металлами кремний образует силициды.

В наиболее стабильных соединениях кремний проявляет степень окисления +4 (с более электроотрицательными элементами) и –4 (с менее электроотрицательными элементами). Степень окисления +2 для кремния мало характерна.

Минеральные кислоты на кремний не действуют. Он растворяется в смеси HNO_3 и HF

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

и энергично растворяется даже на холоде в растворах щелочей

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2.$$

Эти факты доказывают неметаллическую природу кремния.

При окислении металлов кремнием (973 - 1473 К) или при нагревании смеси соответствующих оксидов и кремния в инертной атмосфере образуются силициды

$$2Mg + Si = Mg_2Si$$

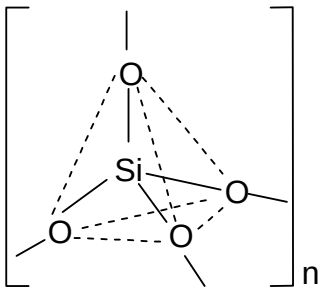
$$6MnO + 5Si = 2Mn_3Si + 3SiO_2.$$

Силициды щелочных и щелочно-земельных металлов химически активны, реагируют с водой и кислотами. Силициды d- и f-элементов обладают металлической проводимостью, большинство из них – твердые тугоплавкие вещества. Для кремния металлоподобные силициды менее характерны, чем для углерода металлоподобные карбиды.

Подобно углероду кремний с кислородом образует два соединения SiO и SiO_2. Оксид кремния (II) в природе не встречается и является малостабильным веществом, которое в момент получения разлагается

$$2SiO = Si + SiO_2.$$

Диоксид SiO_2 (кремнезем) – наиболее характерное и устойчивое кислородное соединение кремния, образующее три кристаллические модификации: кварц, тридимит и кристаболит. При высоком давлении получены еще две модификации – стишовит и коусит. Различные кристаллические модификации SiO_2, как и безводный аморфный кремнезем, представляют собой неорганические гетероцепные полимеры, структурным звеном которых является кремнекислородный тетраэдр $[SiO_4]$



Кремнекислородные тетраэдры соединены друг с другом своими вершинами и, несмотря на одинаковый способ соединения структурных единиц $[SiO_4]$, их пространственное расположение для различных модификаций различно.

Кремнезем (SiO_2) тугоплавок, очень тверд и химически стоек. На него действуют лишь фтор, фторводородная (плавиковая) кислота и газообразный HF, а также растворы щелочей

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$$

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

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

В воде SiO_2 практически нерастворим, поэтому кремниевую кислоту получают косвенным путем

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 \downarrow + 2NaCl\,.$$

Образующаяся кремниевая кислота выделяется из раствора в виде студенистого осадка или остается в растворе в коллоидном состоянии. Состав ее отвечает формуле $xSiO_2 \cdot yH_2O$. В зависимости от величин x и y различают:

а) H_2SiO_3 - метакремниевая кислота (при $x = y = 1$);

б) H_4SiO_4 - ортокремниевая кислота (при $x = 1,\ y = 2$);

в) при $x > 1$ все кислоты называются поликремниевыми.

В результате термического обезвоживания поликремниевых кислот можно получить тонкодисперсный SiO_2 - силикагель, который применяется в качестве адсорбента.

Все кремниевые кислоты очень слабые. Их соли – силикаты – в водном растворе сильно гидролизованы.

Если в кристаллах SiO_2 каждый тетраэдр $[SiO_4]$ дает на образование связей $Si - O - Si$ четыре вершины, то в оксосиликатах они могут давать три, две или одну вершину. Этим объясняется большое разнообразие возможных способов сочетания тетраэдров друг с другом. Они могут объединяться попарно $(Si_2O_7^{6-})$, в замкнутые кольца из трех $(Si_3O_9^{6-})$, четырех $(Si_4O_{12}^{8-})$, шести $(Si_6O_{18}^{12-})$ тетраэдров. Цепи, ленты и слои связываются между собой расположенными между ними катионами.

В зависимости от типа оксосиликатных анионов силикаты имеют волокнистую (асбест) или слоистую структуру. Большинство оксосиликатов не растворяются в воде. Хорошо растворим в воде силикат натрия (растворимое жидкое стекло), который используется для пропитки тканей и древесины в противопожарных целях, в строительстве, для приготовления клея (силикатный клей), и другие силикаты s-элементов IA группы.

Кроме силикатов в природе широко распространены алюмосиликаты, в образовании которых наряду с тетраэдрами $[SiO_4]$ принимают участие тетраэдры $[AlO_4]$. Если $[SiO_4]$ связаны в трех точках, они образуют структурную единицу $[Si_2O_5^{2-}]$, например, в минерале каолин – $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. В случае, когда $[SiO_4]$ связаны четырьмя вершинами, образуются пространственные структуры. Замена Si на Al дает избыточные отрицательные заряды, так как степень окисления

у алюминия на единицу меньше, чем у кремния (+3 и +4). Эти избыточные заряды нейтрализуются катионами Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, например, в минералах полевой шпат, цеолит, ультрамарин. Полевой шпат (ортоклаз) имеет состав $K[Al(Si_3O_8)]$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Цеолиты (кипящие камни) – алюмосиликаты, поры которых в обычных условиях заполнены водой. При нагревании вода выделяется в виде пара и цеолит «кипит».

После удаления воды полости цеолита могут быть заполнены другими веществами, а так как они соединены между собой входами (окнами) строго определенного размера, не все вещества могут проникать в них. Проникнуть через окно могут только те молекулы, критический размер которых меньше диаметра входного окна d_0. Цеолиты еще называют молекулярными ситами, с помощью которых можно разделять вещества. На рис. 3.1 показана схема разделения смеси н-гексана и бензола на цеолите. Молекулы н-гексана имеют диаметр 4,9 Å, что меньше диаметра окна (5 Å) и поэтому легко проникают в полости цеолита. У молекул бензола диаметр больше (6 Å), и они проходят через слой гранул цеолита, не задерживаясь.

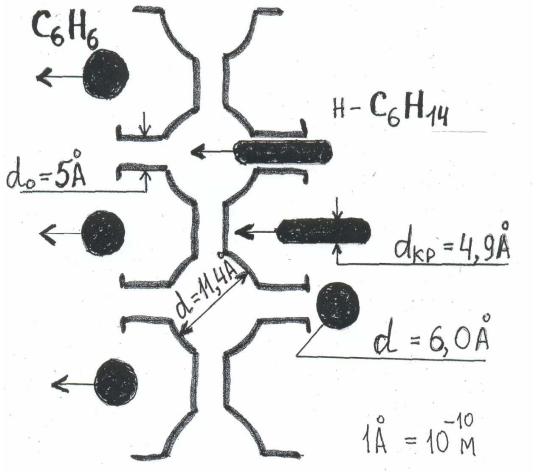


Рис. 3.1. Схема разделения смеси н-гексана и бензола на цеолите CaA

Цеолиты бывают природные и синтетические. Они широко используются в химической и нефтехимической промышленности (см. об алюмосиликатах – тема 3 «р-Элементы III группы ПСМ»).

Для оксосиликатов, как и для SiO_2, очень характерно стеклообразное состояние. Обычное стекло получают сплавлением смеси соды (или Na_2SO_4), известняка и кварцевого песка. Для придания стеклу тех или иных физико-химических свойств в его состав вводятся добавки. Состав стекла может колебаться в широких пределах (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Состав (в масс. %) некоторых типичных промышленных стекол в пересчете на оксиды

Стекло	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Pb_3O_4	BaO	ZnO
Оконное	72	–	2	14	–	9	3	–	–	–
Бутылочное	70	–	3	17	–	8	2	–	–	–
Хрустальное	56	–	–	–	11	–	–	33	–	–
Лабораторное	85	9	4	–	–	–	–	–	–	–
Оптическое	34	13	3	–	–	–	–	–	46	4

Управляя кристаллизацией расплавленных стекол, можно получить мелкокристаллические однородные материалы – **ситаллы** (стеклокристаллы), прочность которых иногда более чем в 5 раз превышает прочность исходных стекол и приближается к прочности чугуна. Из стекла производят стекловолокно, из которого делают световоды и стеклоткани.

Из бинарных соединений кремния (IV) мономерными являются только **галогениды** SiX_4 и **силан** SiH_4. Галогениды кремния можно получить при непосредственном взаимодействии простых веществ.

В ряду галогенидов $SiF_4 - SiCl_4 - SiBr_4 - SiI_4$ устойчивость соединений понижается. В обычных условиях SiF_4 - газ, $SiCl_4$ и $SiBr_4$ - жидкости, SiI_4 - твердое вещество. Галогениды выражают кислотную природу, которая проявляется в реакциях

$$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2H_2SiF_6$$

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 4HCl$$

$$2KF + SiF_4 = K_2[SiF_6]$$

Гексафторосиликат водорода H_2SiF_6 в свободном состоянии не выделен. В водном растворе H_2SiF_6 - сильная кислота (гексафторкремниевая).

Гидриды кремния (силаны) получают действием кислот на силициды активных металлов:

$$Mg_2Si(m) + 4HCl(p) = 2MgCl_2(p) + SiH_4\uparrow(г).$$

Наряду с моносиланом SiH_4 выделяются полисиланы, вплоть до гексасилана Si_6H_{14}. По составу и физическим свойствам силаны сходны с углеводородами, но отличаются большой реакционноспособностью. Сгорают силаны с выделением большого количества тепла

$$SiH_4(г) + 2O_2(г) = SiO_2(m) + 2H_2O(г),\ \Delta_r H^0_{298} = -1357\ \text{кДж}.$$

Для них характерен гидролиз

$$SiH_4(г) + 2H_2O(ж) = SiO_2(т) + 4H_2(г).$$

Силаны так же, как и другие бинарные соединения кремния имеют кислотную природу. Силаны используют для получения кремния высокой степени чистоты.

Карбид кремния *SiC* (карборунд) существует в виде кубической (алмазоподобной) и гексагональной модификации. Он тугоплавок ($Т_{пл}$ = 3103 К), химически стоек и по твердости близок к алмазу.

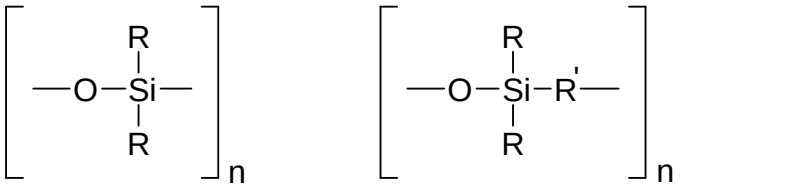
Разрушается при нагревании со смесью HF и HNO_3 или при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей

$$3SiC + 18HF + 8HNO_3 = 3H_2[SiF_6] + 3CO_2\uparrow + 8NO\uparrow + 10H_2O$$

$$SiC + 2NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow + H_2O.$$

Получают SiC в дуговых электропечах при 2273 - 2473 К из смеси SiO_2 и кокса. Используют в качестве абразивного и огнеупорного материала.

Кроме неорганических соединений кремния большое значение имеют **кремнийорганические соединения**, особенно кремнийорганические полимеры (силиконы), содержащие атомы Si в элементарном звене макромолекулы, например



, и т.д.,

где R – органический радикал.

Кремнийорганические (силиконовые) каучуки используются для изготовления резинотехнических изделий в различных отраслях. Они устойчивы к изменению температуры, действию масел. Используются в космонавтике, холодильной технике, медицине.

Германий *Ge*, олово *Sn* и свинец *Pb* являются полными электронными аналогами и объединяются в подгруппу германия. В ряду $Ge - Sn - Pb$ уменьшается роль внешней s-электронной пары в образовании химических связей, и поэтому понижается характерная положительная степень окисления до +2. Если для германия характерна степень окисления +4,

то для свинца +2. Германий и олово в степени окисления +2 являются достаточно сильными восстановителями. У соединений Ge (+2) эта особенность настолько ярко выражена, что в отсутствии окислителей они диспропорционируют. Для соединений олова (II) реакция диспропорционирования уже менее характерна. Соединения же свинца (IV) – сильные окислители.

Германий – рассеянный элемент, он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам. Основной минерал олова – касситерит SnO_2, свинца – галенит PbS.

В компактном виде германий представляет собой хрупкое вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском. В обычных условиях германий имеет структуру как у алмаза и обладает ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. При высоких давлениях образуется плотно упакованная структура, обладающая металлическими свойствами.

Олово – серебристо-белый легкоплавкий металл в обычных условиях (β-Sn), а при температуре ниже 286,2 К начинается переход в алмазоподобную α-модификацию (α-Sn). Заметная скорость этого перехода наблюдается при T < 243 К, при этом объем увеличивается на 25 % и происходит его разрушение («оловянная чума»).

Свинец – серебристо-серый металл с синеватым отливом. Он не имеет полиморфных модификаций и является типичным металлом.

Германий, олово и свинец получают при термическом восстановлении их оксидов

$$GeO_2 + 2H_2 \xrightarrow{t} Ge + 2H_2O$$

$$SnO_2 + 2C \xrightarrow{t} Sn + 2CO$$

$$PbO + CO \xrightarrow{t} Pb + CO_2.$$

Различия в химической природе простых веществ особенно отчетливо проявляются в отношении к азотной кислоте. В концентрированной HNO_3 германий и олово образуют германиевую H_2GeO_3 ($xGeO_2 \cdot yH_2O$) и оловянную H_2SnO_3 ($xSnO_2 \cdot yH_2O$) кислоты

$$Э + 4HNO_{3(конц)} = H_2ЭO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

В разбавленной HNO_3 олово ведет себя как металл

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

Свинец по отношению к HNO_3 любых концентраций ведет себя как металл и образует в ней $Pb(NO_3)_2$

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

При нагревании олово и свинец взаимодействуют с водными растворами щелочей

$$Э + 2KOH + 2H_2O = K_2[Э(OH)_4] + H_2,$$

а германий растворяется в щелочах только в присутствии окислителей

$$Ge + 2NaOH_{(конц)} + H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_4].$$

Лучшими реагентами для перевода германия в раствор является смесь $HF + HNO_3$

$$3Ge + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[GeF_6] + 4NO + 8H_2O.$$

Германий, олово и свинец непосредственно взаимодействуют с галогенами, халькогенами (O_2, S, Se, Te), а германий и олово, кроме того, – с фосфором и мышьяком.

Соединения германия, олова и свинца с отрицательной степенью окисления –4 образуются с металлами. Гидриды элементов подгруппы германия общей формулой $ЭH_2$ не характерны, а высшие гидриды - $ЭH_4$ (кроме PbH_4) хорошо известны. Так как непосредственно с водородом эти элементы не взаимодействуют, их получают косвенным путем

$$Mg_2Ge + 4HCl = 2MgCl_2 + GeH_4.$$

Водой они быстро гидролизуются

$$GeH_4 + 6H_2O = H_2[Ge(OH)_6] + 4H_2.$$

На воздухе они самовоспламеняются

$$GeH_4 + 2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$$

Устойчивость бинарных соединений в ряду германий (IV), олово (IV), свинец (IV) в целом уменьшается. Для всех трех элементов известны оксиды $ЭO_2$, фториды $ЭF_4$ и хлориды $ЭCl_4$ ($PbCl_4$ крайне неустойчив). Бромиды $ЭBr_4$ и иодиды $ЭI_4$, сульфиды $ЭS_2$ и нитриды $Э_3N_4$ известны лишь для Ge (IV) и Sn (IV).

Диоксиды GeO_2 и **SnO_2** (оба белого цвета) тугоплавки (1373 - 2273 К), а черно-коричневый PbO_2 при нагревании разлагается. Диоксиды химиче-

ски малоактивны, в воде не растворяются. В ряду GeO_2 - SnO_2 - PbO_2 несколько усиливаются основные свойства; GeO_2 - кислотный, SnO_2 - амфотерный. Диоксиды SnO_2 и PbO_2 при сплавлении взаимодействуют со щелочами; PbO_2 - сильный окислитель. Диоксид свинца можно получить только косвенным путем; при нагревании происходит образование низших оксидов по схеме

$$PbO_2 \rightarrow Pb_2O_3 \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbO\,.$$

Соединения Pb_2O_3 и Pb_3O_4 можно рассматривать как смешанные оксиды $PbO \cdot PbO_2$ и $2PbO \cdot PbO_2$ или как оксоплюмбаты (IV) свинца (II): $Pb[PbO_3]$ и $Pb_2[PbO_4]$. В том, что в эти соединения свинец входит в разных степенях окисления, можно убедиться с помощью реакции

$$Pb_2PbO_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O\,.$$

Сурик Pb_3O_4 – оранжево-красного цвета. При сильном нагревании разлагается, не реагирует с водой, взаимодействует с концентрированными кислотами и щелочами, является окислителем. Используется в производстве красок, антикоррозионных покрытий, высокотемпературных замазок и т.д.

Германиевые, оловянные и свинцовые кислоты в индивидуальном виде выделить весьма трудно, т.к. они обычно образуют коллоидные системы. Соли этих кислот – германаты, станнаты, плюмбаты – получаются обычно при взаимодействии оксидов со щелочами

$$ЭO_2 + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Э(OH)_6]$$

$$ЭO_2 + 2NaOH = Na_2ЭO_3 + H_2O\,.$$

В растворах они подвергаются гидролизу. Соли кислородных кислот германия (IV), олова (IV) и свинца (IV) малохарактерны. Получены сульфаты $Э(SO_4)_2$ и ацетаты $Э(CH_3COO)_4$. Все они легко гидролизуются. Производные свинца (IV) – сильные окислители.

Тетрагалогениды элементов подгруппы германия представляют собой преимущественно ковалентные соединения. Молекулы имеют форму тетраэдра с атомом $Э$ в центре. Устойчивость их заметно падает в ряду $GeX_4 - SnX_4 - PbX_4$. Тетрабромид и тетраиодид свинца не известны. В водных растворах тетрагалогениды подвергаются гидролизу вплоть до образования гидроксидов

$$SnCl_4 + 4H_2O \leftrightarrow Sn(OH)_4 + 4HCl\,,$$

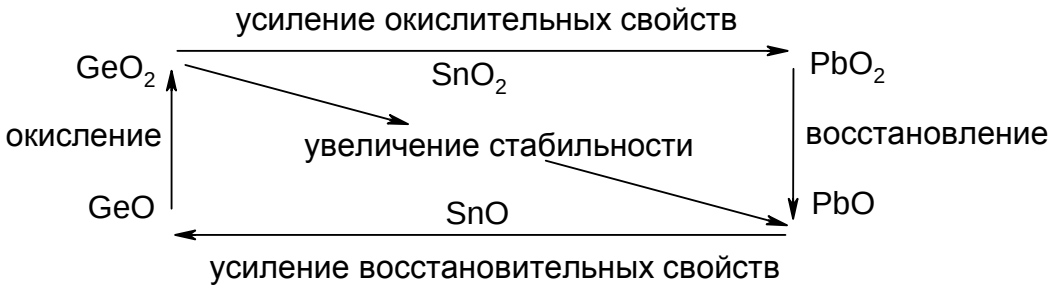
которые переходят в гидратированные оксиды $ЭO_2 \cdot xH_2O$. Проявляя кислотные свойства, тетрагалогениды взаимодействуют с основными галогенидами

$$2KF + ЭF_4 = K_2[ЭF_6].$$

Практическое значение имеют $SnCl_4$ и $(NH_4)_2SnCl_6$, которые используются при крашении в качестве протравы и для получения других соединений олова.

Устойчивость бинарных **соединений германия (II), олова (II), свинца (II)** повышается в подгруппе германия. Степень +2 наиболее характерна для свинца и проявляется в его разнообразных соединениях, а для германия известны лишь немногочисленные бинарные соединения. Соединения германия (II), олова (II), свинца (II) обычно бесцветны. Окрашены оксиды (GeO и SnO - черного, PbO - красного или желтого цвета).

Стабильность оксидов элементов подгруппы германия можно проиллюстрировать схемой



Все оксиды элементов подгруппы германия не растворяются в воде, и поэтому соответствующие им гидроксиды могут быть получены косвенным путем. **Гидроксиды** $Э(OH)_2$ на самом деле представляют собой гидратные формы с переменным содержанием воды $ЭO \cdot xH_2O$.

У производных Pb(II) преобладают основные, а у Ge(II) – кислотные свойства. Поэтому в ряду $Ge(OH)_2 - Sn(OH)_2 - Pb(OH)_2$ основные свойства усиливаются. По устойчивости гидроксостаннаты (II) и гидроксоплюмбаты (II) уступают аналогичным производным $Э$(IV). В растворах они существуют лишь при избытке щелочи, в противном случае распадаются.

Из **галогенидов** только PbX_2 может быть получен при непосредственном взаимодействии свинца с галогеном X_2, т.к. Ge и Sn реагируют с галогенами с образованием тетрагалогенидов $ЭX_4$.

Все дигалогениды германия очень неустойчивы и диспропорционируют

$$2GeX_2 \leftrightarrow Ge + GeX_4.$$

Устойчивость дигалогенидов олова несколько выше, хотя они также являются сильными восстановителями. А вот PbX_2 - устойчивые соединения и восстановительной активностью не обладают.

Галогениды Ge (II) и Sn (II) в растворах гидролизуются

$$GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2 \downarrow +2HCl$$

$$SnCl_2(конц) + H_2O = SnCl(OH) \downarrow +HCl,$$

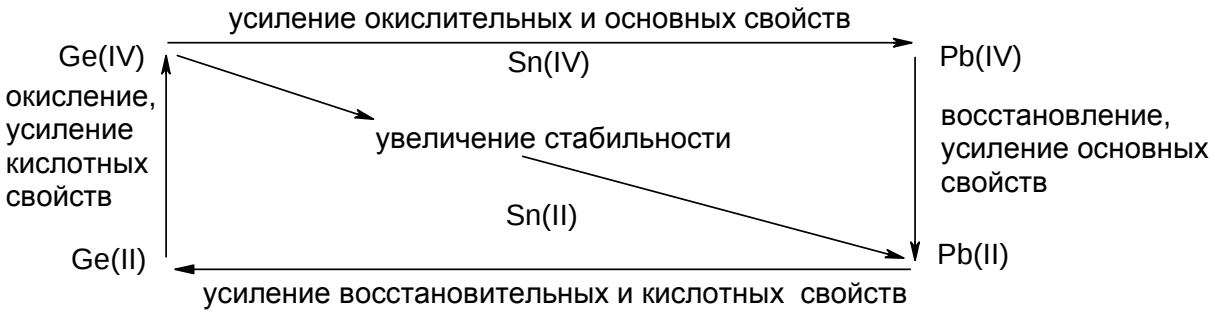
а на воздухе окисляются

$$2GeCl_2 + O_2 = GeO_2 + GeCl_4 \ (333 - 343 \text{ К})$$

$$6SnCl_2 + O_2(воздух) + 2H_2O(влага) \xrightarrow{\tau} 2SnCl_4 + 4SnCl(OH)$$

Хлорид свинца ($PbCl_2$) - плохо растворим в воде, но при нагревании растворимость повышается.

Характер изменения устойчивости, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств соединений элементов подгруппы германия в степенях окисления +2 и +4 можно проиллюстрировать схемой



Элементы подгруппы германия имеют важное практическое значение. Германий используется в качестве полупроводникового материала, олово – в производстве сплавов, припоев и т.д. Свинец применяется в свинцовых аккумуляторах, в производстве кабелей, в химической промышленности в качестве защитного покрытия, в рентгенотехнике и т.д. Оксид свинца используется при производстве красок и хрусталя.

Вопросы для самоконтроля

1. Используя табл. 3.1, дайте ответы на вопросы:

1) как изменяются в ряду $C - Si - Ge - Sn - Pb$:

- радиус атома;
- радиус условных ионов;
- энергия ионизации;
- металлические и неметаллические свойства;
- энтальпия сублимации;

2) какие факторы определяют наблюдаемый характер изменения свойств элементов?

2. В чем сходство и различие электронного строения атомов элементов IVA группы?

3. Почему для углерода характерно образование гомоцепей?

4. Какие аллотропные модификации известны для углерода и в чем их особенность?

5. Какие вещества называются карбидами? Чем отличаются ковалентные, ионно-ковалентные и металлические карбиды?

6. Чем отличаются метаниды от ацетилидов?

7. Какими по химической природе являются соединения углерода (IV)?

8. Как изменяются свойства в ряду тетрагалогенидов углерода?

9. Какими свойствами обладают CO_2, угольная кислота, карбонаты и гидрокарбонаты?

10. Какими свойствами обладает дисульфид углерода? Где он применяется?

11. Назовите производные углерода (II). Какими свойствами они обладают?

12. Какими свойствами обладает дициан и как его получают?

13. Укажите общие и отличительные особенности углерода и кремния. Как это связано с электронным строением атома?

14. Почему в природе кремний в основном образует кислородсодержащие соединения?

15. Используя табл. 3.2, объясните наблюдаемые закономерности в изменении энергии связи $Si - Э$.

16. Как получают кремний в промышленности?

17. Какую степень окисления проявляет кремний в наиболее стабильных соединениях?

18. Опишите химические свойства кремния.

19. Какими свойствами обладают силициды?

20. В чем состоит особенность строения кислородсодержащих соединений кремния?

21. Какими свойствами обладает кремнезем?

22. Назовите кремниевые кислоты и укажите их характерные особенности в строении и свойствах.

23. В чем состоит особенность строения оксосиликатов и алюмосиликатов?

24. Почему цеолиты называют «молекулярными ситами»? Какими свойствами они обладают?

25. Чем объясняется различие свойств стекол? Какими свойствами обладают ситаллы?

26. Какими свойствами обладают галогениды кремния (IV)?

27. Какие вещества называют силанами? Как их получают и какими свойствами они обладают?

28. Какими свойствами обладает карборунд?

29. Какой тип веществ называют силиконами?

30. Назовите общие и отличительные особенности элементов подгруппы германия.

31. Опишите физические свойства простых веществ германия, олова и свинца.

32. Какими химическими свойствами обладают германий, олово, свинец? Сравните эти свойства.

33. Какая степень окисления характерна для германия, олова и свинца?

34. Как изменяется устойчивость оксидов германия, олова и свинца?

35. Какими свойствами обладают тетрагалогениды германия, олова и свинца?

36. Почему соединения германия (II) – сильные восстановители?

37. Как изменяется устойчивость соединений элементов подгруппы в степенях окисления +2 и +4?

38. Где используются Ge, Sn, Pb и их соединения?

ТЕМА 4

p- Элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов;
2) азот: строение молекулы, свойства, получение, применение;
3) соединения с отрицательной степенью окисления азота: получение, свойства, применение;
4) оксиды азота: получение, свойства, применение;
5) азотистая кислота и нитриты: получение, свойства, применение;
6) азотная кислота и нитраты: получение, свойства, применение;
7) оксогалогениды азота: получение, свойства, применение;
8) фосфор: получение, свойства, применение;
9) фосфиды металлов;
10) соединения фосфора с водородом: получение, свойства, применение;
11) оксиды фосфора: получение, свойства, применение;
12) кислоты фосфора, их соли: получение, свойства, применение;
13) галогениды фосфора: получение, свойства, применение;
14) подгруппа мышьяка: общая характеристика элементов;
15) соединения мышьяка, сурьмы и висмута: получение, свойства, применение.

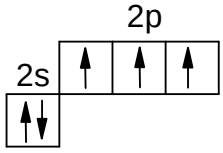
Главная подгруппа пятой группы ПСМ (VA группа) включает два типических элемента – азот и фосфор – и элементы подгруппы мышьяка – *As*, *Sb*, *Bi*. Валентные электроны в атомах этих элементов располагаются на внешних s- и p-орбиталях, и электронная формула может быть представлена в общем виде: [ ]ns^2np^3.

Основные сведения о p-элементах VA группы приведены в табл. 4.1.

Как видно из приведенных данных, в ряду $N - P - As - Sb - Bi$ размеры атомов и ионов увеличиваются, энергии ионизации уменьшаются. Это является причиной ослабления неметаллических и усиления металлических признаков элементов.

Азот – типичный неметаллический элемент, по электроотрицательности (3,0) уступает только фтору и кислороду. Степени окисления азота в соединениях –3, –2, –1, +1, +2, +3, +4, +5.

Атом азота в невозбужденном состоянии имеет три неспаренных электрона



и спин-валентность его равна 3. У атома азота нет возможности перехода одного s-электрона на более высокий энергетический уровень, поэтому максимальная валентность азота равна четырем. Он может образовать три связи по обменному механизму и одну – по донорно-акцепторному за счет неподеленной электронной пары $2s^2$. Однако в состоянии N^+ атом азота может образовать все четыре связи по обменному механизму.

Таблица 4.1

Сведения об элементах VA группы

Характеристика элемента		*N*	*P*	*As*	*Sb*	*Bi*
Металлический радиус, нм		-	0,13	0,148	0,161	0,182
Ковалентный радиус, нм		0,070	0,110	0,118	0,136	0,146
Условный радиус, нм	иона $Э^{3-}$	0,148	0,186	0,192	0,208	0,213
	иона $Э^{5+}$	0,015	0,035	0,047	0,062	0,074
Энергия ионизации, эВ		14,53	10,48	9,81	8,64	7,29
Электроотрицательность		3,0	2,1	2,0	1,9	1,8
$T_{пл}$, К		63	866 (под давл.)	1090 (под давл.)	903,5	544,4
$T_{кип}$, К		77,2	702 возг.	888 возг.	1907	1825
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3		0,808 (жидк.)	2,3	5,72	6,7	9,8
Содержание в земной коре, % (мол. доли)		0,25	0,05	$1{,}5\cdot 10^{-4}$	$5\cdot 10^{-6}$	$1{,}7\cdot 10^{-6}$

Азот входит в состав атмосферного воздуха (> 75 масс. долей, %), чилийской ($NaNO_3$), индийской (KNO_3) и норвежской ($Ca(NO_3)_2$) селитры, органических соединений, животных и растительных представителей фауны и флоры, ископаемых, почвы и т.д.

Молекула N_2 является самой устойчивой формой существования азота, и поэтому существует так называемая проблема связанного азота. Атомы азота в молекуле N_2 связаны тройной связью, вследствие чего она исключительно прочна

$$N_2 = 2N, \quad \Delta H^0_{298} = 945 \text{ кДж}.$$

Даже при 3273 К степень диссоциации молекулярного азота на атомы достигает всего лишь 0,1 %. Вот почему молекулярный азот малоактивен, а его соединения термически малоустойчивы и относительно легко разлагаются при нагревании. Поэтому азот на Земле находится главным образом в свободном состоянии.

Азот – газ без цвета и запаха с очень низкой температурой плавления (63 К) и кипения (77,2 К), что является следствием крайне слабых сил взаимодействия между молекулами N_2 из-за их слабой поляризуемости. Азот не горит и не поддерживает горения других веществ, напротив, он сам в молекулярной форме является конечным продуктом окисления многих азотсодержащих веществ. Поэтому в технике азот используется для создания инертной атмосферы в различных системах.

В обычных условиях азот непосредственно взаимодействует лишь с литием с образованием нитрида лития Li_3N. При активации молекул N_2 (высокие температуры, электрический разряд, ионизирующее излучение) азот вступает в реакции как окислитель и только при взаимодействии с более электроотрицательным фтором и кислородом – как восстановитель.

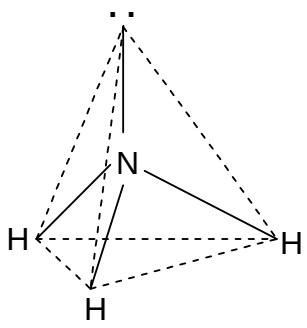
В промышленности азот получают из жидкого воздуха фракционной перегонкой, а в лаборатории – при термическом разложении его соединений, например

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

$$2NaN_3 \xrightarrow{t} 3N_2 + 2Na$$

Водородные соединения азота

Наиболее важным водородным соединением азота является нитрид водорода – **аммиак**. В химическом строении аммиака sp^3-гибридные орбитали атома азота образуют три σ-связи с тремя атомами водорода, которые занимают три вершины немного искаженного тетраэдра



К четвертой вершине направлено двухэлектронное облако, которое обеспечивает химическую ненасыщенность и реакционноспособность молекул аммиака, а также большую величину электрического момента диполя. Степень окисления азота в аммиаке и других нитридах равна – 3.

При обычных условиях аммиак – бесцветный газ с резким запахом, токсичен.

В лабораторных условиях аммиак получают при действии щелочи на соли аммония

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

а в промышленности – прямым синтезом из азота и водорода в присутствии катализатора (*Fe*) при $p = 10^7 – 10^8$ Па и $T = 723 – 773$ К.

Жидкий аммиак ($T_{кип}$ = 240 К) широко используется в качестве полярного растворителя при проведении различных синтезов.

Аммиак очень хорошо растворяется в воде (при 293 К в одном объеме воды растворяется около 700 объемов NH_3). Хорошая растворимость объясняется образованием водородных связей между молекулами NH_3 и H_2O. Бóльшая часть аммиака в растворе находится в виде гидрата $NH_3 \cdot H_2O$ и в результате устанавливается следующее равновесие

$$NH_3 + H_2O \xleftrightarrow{K=0,2} NH_3 \cdot H_2O \xleftrightarrow{K=1,8\cdot10^{-5}} NH_4^+ + OH^-.$$

Возникновение гидроксид-ионов создает щелочную реакцию раствора аммиака в воде.

При нагревании аммиак проявляет восстановительные свойства

$$4\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{O}_2 = 2\overset{0}{N}_2 + 6H_2\overset{-2}{O}$$

$$8\overset{-3}{N}H_3 + 3\overset{0}{Cl}_2 = \overset{0}{N}_2 + 6NH_4\overset{-1}{Cl}$$

На восстановительной способности аммиака основано применение NH_4Cl (нашатырь) для очистки поверхности металла от оксидов при пайке

$$3CuO + 2NH_4Cl \xrightarrow{t} 3Cu + 3H_2O + 2HCl + N_2.$$

Значительно реже аммиак может выступать в роли окислителя, например

$$2\overset{0}{Na} + 2\overset{+1}{N}\overset{+1}{H}_3 = 2Na\overset{0}{N}H_2 + H_2 \text{ (623 К)}.$$

В этой реакции металлический натрий вытесняет водород из аммиака с образованием амида натрия. При определенных условиях могут быть получены нитриды и имиды металлов

$$NH_3 + 2Li = Li_2NH + H_2 \text{ (673 К)}$$

$$2NH_3 + 3Mg = Mg_3N_2 + 3H_2 \text{ (873 - 1123 К)}$$

Нитриды s-элементов I и II групп – кристаллические вещества, химически активные, обладают основными свойствами, разлагаются водой

$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3.$$

Нитриды неметаллических элементов по химической природе являются кислотными, например, нитрид хлора Cl_3N разлагается водой с образованием оксохлората (I) водорода (хлорноватистой кислоты)

$$Cl_3N + 3H_2O = 3HClO + NH_3.$$

Большинство нитридов (особенно d-элементов) – твердые тугоплавкие химически стойкие вещества.

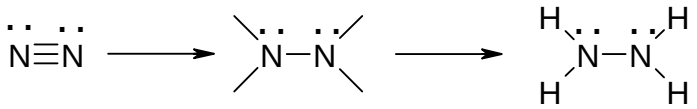
При взаимодействии аммиака с кислотами образуются соли аммония. Почти все соли аммония хорошо растворимы и полностью диссоциируют в воде. При их гидролизе ионы аммония NH_4^+ связываются в гидрат аммиака и возникает кислая среда

$$NH_4^+ + 2H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+.$$

При осторожном окислении аммиака, например, гипохлоритом натрия, получают другое водородное соединение азота – **гидразин** (диамид)

$$2\overset{-3}{N}H_3 + NaO\overset{+1}{Cl} = \overset{-2}{N}_2H_4 + Na\overset{-1}{Cl} + H_2O.$$

Гидразин можно рассматривать как простейший представитель пернитридов, образующийся при разрыве двух связей в молекуле N_2



Гидразин (N_2H_4) - бесцветная жидкость, молекулы которой ассоциированы в результате образования водородных связей, является хорошим ионизирующим растворителем.

По химическим свойствам гидразин во многом похож на аммиак. Водные растворы его имеют щелочную среду

$$N_2H_4 \cdots H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + OH^-,\ pK_1 = 7$$

$$N_2H_5^+ \cdots H_2O \leftrightarrow N_2H_6^{2+} + OH^-,\ pK_2 = 15$$

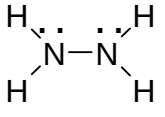
Известны два типа солей гидразина, например, N_2H_5Cl и $N_2H_6Cl_2$.

Так как азот в гидразине имеет промежуточную степень окисления -2, он может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Однако восстановительные свойства для него более характерны

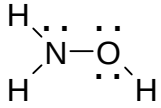
$$3\overset{-2}{N}_2H_4 + 4K\overset{+7}{Mn}O_4 = 3\overset{0}{N}_2\uparrow + 4\overset{+4}{Mn}O_2 + 4KOH + 4H_2O$$

$$5\overset{-2}{N}_2H_4 + 2\overset{0}{Cl}_2 = \overset{0}{N}_2\uparrow + 4N_2H_5\overset{-1}{Cl}.$$

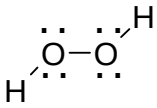
Промежуточное положение по составу и структуре между пернитридом водорода и пероксидом водорода занимает гидроксиламин



гидразин



гидроксиламин

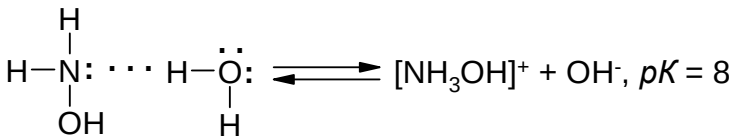


пероксид водорода

Гидроксиламин – это белое кристаллическое вещество, термически нестойкое, выше 373 К взрывается, получается при восстановлении азотной кислоты атомарным водородом в процессе электролиза

$$H\overset{+5}{N}O_3 + 6\overset{0}{H} = \overset{-1}{N}H_2OH + 2\overset{+1}{H}_2O.$$

Гидроксиламин (NH_2OH) - донор электронной пары; образует водородные связи, с водой смешивается в любых соотношениях, при этом в растворе устанавливается равновесие



Основные свойства у NH_2OH выражены слабее, чем у аммиака и гидразина. С кислотами гидроксиламин дает соли гидроксиламмония

$$NH_2OH + HCl = [NH_3OH]Cl.$$

Соли гидроксиламмония – устойчивые бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде.

Окислительно-восстановительные свойства NH_2OH зависят от среды: в щелочной среде он является сильным восстановителем, а в кислой – отчетливо проявляет окислительные свойства

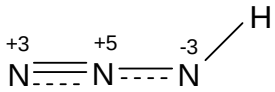
$$2\overset{-1}{N}H_2OH + \overset{0}{I_2} + 2KOH = \overset{0}{N_2} + 2K\overset{-1}{I} + 4H_2O$$

$$2\overset{-1}{N}H_2OH + 4\overset{+2}{Fe}SO_4 + 3H_2SO_4 = 2\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + (\overset{-3}{N}H_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

При нагревании NH_2OH легко диспропорционирует

$$3\overset{-1}{N}H_2OH = H_3\overset{-3}{N} + \overset{0}{N_2} + 3H_2O\,.$$

Водородное соединение азота, в котором три атома азота образуют линейную цепочку, называется **динитридонитрат (V) водорода**



В обычных условиях HNN_2 - бесцветная летучая жидкость с резким запахом. Получают HNN_2 при окислении гидразина азотистой кислотой

$$\overset{-2}{N_2}H_4 + H\overset{+3}{N}O_2 = H\overset{+5}{N}\overset{-3}{N_2} + 2H_2O\,.$$

Водный раствор HNN_2 называется **азотистоводородной кислотой**. По силе она приближается к уксусной. В разбавленных растворах HNN_2 медленно диспропорционирует

$$H\overset{+5}{N}\overset{-3}{N_2} + H_2O = \overset{0}{N_2} + \overset{-1}{N}H_2OH\,.$$

По окислительной способности азотистоводородная кислота напоминает HNO_3. При взаимодействии с металлами образуются азиды

$$Cu + 3HNN_2 = Cu(NN_2)_2 + N_2 + NH_3\,.$$

Азиды щелочных и щелочно-земельных металлов устойчивы вплоть до температуры плавления. Азиды тяжелых металлов, так же, как и HNN_2, легко взрываются даже от сотрясения

$$2H\overset{+1}{N}\overset{+5}{N}\overset{-3}{N_2} = \overset{0}{H_2} + 3\overset{0}{N_2}$$

$$Pb(NN_2)_2 = Pb + 3N_2$$

Азиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде, а $AgNN_2$, $Pb(NN_2)_2$, $Hg(NN_2)_2$ - плохо.

Смесь HNN_2 с HCl подобно царской водке - сильный окислитель и способна растворять даже благородные металлы.

Кислородные соединения азота

С кислородом азот образует ряд оксидов, которые получают косвенным путем. Некоторые сведения об оксидах азота приведены в табл. 4.2.

Отличительной чертой оксидов азота является их термодинамическая нестабильность ($\Delta_f G^0_{298} > 0$) и тем не менее они ведут себя как устойчивые соединения, так как скорость их разложения ничтожно мала. С водой и водными растворами оснований взаимодействуют только N_2O_3, NO_2, N_2O_5. Оксиды NO, NO_2, N_2O_4, N_2O_3 легко превращаются друг в друга

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4;\ 2NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2;\ NO_2 + NO \leftrightarrow N_2O_3.$$

Оксид диазота (N_2O) известен как «веселящий газ», поскольку обладает наркотическим действием. В обычных условиях химически малоактивен, но при нагревании его активность возрастает. Он окисляет водород, металлы, фосфор, серу, уголь, органические и другие вещества, например

$$\overset{0}{Cu} + \overset{+1}{N_2}O = \overset{0}{N_2} + \overset{+2}{Cu}O.$$

При нагревании выше 973 К одновременно с реакцией разложения протекает реакция диспропорционирования

$$2\overset{+1\ -2}{N_2O} = 2\overset{0}{N_2} + \overset{0}{O_2};\qquad 2\overset{+1}{N_2}O = 2\overset{+2}{N}O + \overset{0}{N_2}.$$

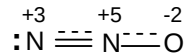
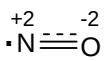
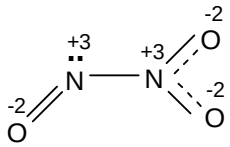
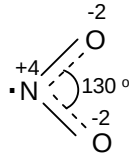
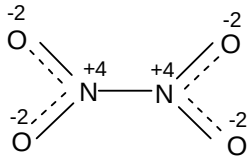
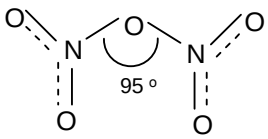
Исходя из строения молекулы (N_2O) (см. табл. 4.2) азот в этом соединении имеет две степени окисления: +5 и –3. Поэтому (N_2O) является оксонитридом азота (V), но на практике используют среднюю степень окисления азота в этом соединении, равную $\frac{5-3}{2} = +1$.

Оксид диазота с водой не реагирует, но известна кислота $H_2N_2O_2$ (азотноватистая кислота), которая разлагается при нагреве со взрывом

$$H_2\overset{+1}{N_2}O_2 = \overset{+1}{N_2}O + H_2O$$

Таблица 4.2

Некоторые свойства оксидов азота

№ пп	Оксид	Степень окисления азота	Химическое строение молекулы	Агрегатное состояние при обычных условиях	$\Delta_f G^0_{298}\ \frac{кДж}{моль}$	Кислотно-основные свойства	Получение: Л – лабораторный способ, П – промышленный способ
1	2	3	4	5	6	7	8
1	N_2O	-3,+5		б. ц. газ	+104	несолеобразующий	Л: $NH_4NO_3 \xrightarrow{523\ K} N_2O + 2H_2O$
2	NO	+2		б. ц. газ	+87	несолеобразующий	Л: $3Cu + 8HNO_3(разб) = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ П: $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\sim 873\ K,\ Pt} 4NO + 6H_2O$
3	N_2O_3	+3		синяя жидкость	+139	кислотный оксид	Л: $NO + NO_2 \leftrightarrow N_2O_3$
4	NO_2	+4		бурый газ	+51	кислотный оксид	Л: $Cu + 4HNO_3(конц) = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$ П: $2NO + O_2 = 2NO_2$
5	N_2O_4	+4		б.ц. газ	+98	кислотный оксид	Л: $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$
6	N_2O_5	+5		б.ц. кристаллы	+115	кислотный оксид	Л: $2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$ $N_2O_3 + 2O_3 = N_2O_5 + 2O_2$

Водный раствор $H_2N_2O_2$ - слабая двухосновная кислота (pK_1 = 8, pK_2 = 12). Соли $H_2N_2O_2$ - гипонитриты и гидрогипонитриты – в воде сильно гидролизуются.

Оксид азота (II) NO в отличие от всех остальных оксидов азота может быть получен в результате непосредственного взаимодействия азота и кислорода в электрической дуге или при высокой температуре. Отрицательное значение $\Delta_f G_{P,T}$ достигается при температуре порядка 3273 К.

Вследствие повышенной кратности связи (см. табл. 4.2) молекула NO достаточно устойчива и ее распад становится заметным лишь при 773 К. Оксид азота (II) – химически активное вещество, легко окисляется кислородом, галогенами

$$2NO + O_2 = 2NO_2, \quad \Delta_r G^0_{298} = -70 \text{ кДж}$$

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl, \quad \Delta_r G^0_{298} = -37 \text{ кДж}$$

Оксид азота (III) N_2O_3 существует в твердом состоянии (ниже 173 К). В жидком и парообразном состоянии оксид азота (III) в значительной степени диссоциирован за счет диспропорционирования

$$N_2O_3 \leftrightarrow NO + NO_2, \quad \Delta_r G^0_{298} = -14 \text{ кДж}$$

Так как N_2O_3 - кислотный оксид, он легко поглощается щелочами. Оксиду азота (III) отвечает известная только в растворе неустойчивая азотистая кислота HNO_2 (pK = 4)

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

Соли азотистой кислоты – нитриты – могут быть получены при взаимодействии N_2O_3 или HNO_2 со щелочами

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

$$HNO_2 + NaOH = NaNO_2 + H_2O.$$

Производные азота (III) проявляют как восстановительные, так и окислительные свойства

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Кроме того, они склонны к реакциям диспропорционирования

$$3HNO_2 \leftrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Оксид азота (IV) NO_2 даже в парах частично димеризован

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4,$$

что является следствием наличия в молекуле NO_2 одного неспаренного электрона. Димер N_2O_4 бесцветен и диамагнитен в отличие от окрашенного в бурый цвет и парамагнитного NO_2.

При растворении в воде и растворах щелочей NO_2 диспропорционирует

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

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

Диоксид азота химически активен; в его атмосфере горят уголь, сера, фосфор.

Оксид азота (V) N_2O_5 имеет молекулярную структуру только в газовой фазе. В твердом состоянии он имеет структуру, образованную ионами NO_2^+ и NO_3^-. При возгонке ионы NO_2^+ и NO_3^- объединяются в молекулы N_2O_5

$$\underset{\textit{нитроил-ион}}{NO_2^+} + \underset{\textit{нитрат-ион}}{NO_3^-} = N_2O_5\ (г)$$

Оксид азота (V) является энергичным окислителем. При растворении в воде дает азотную кислоту

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3,$$

которая является одной из сильных кислот с ярко выраженными окислительными свойствами. Она разрушает животные и растительные ткани, окисляет почти все металлы и неметаллы. Образование тех или иных продуктов взаимодействия зависит от концентрации HNO_3 и природы второго реагента. Влияние концентрации HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом показано на рис. 4.1.

При окислении неметаллов обычно образуется соответствующая кислота

$$S + 6HNO_3(конц) = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$P + 5HNO_3(конц) = H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

$$I_2 + 10HNO_3(конц) = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

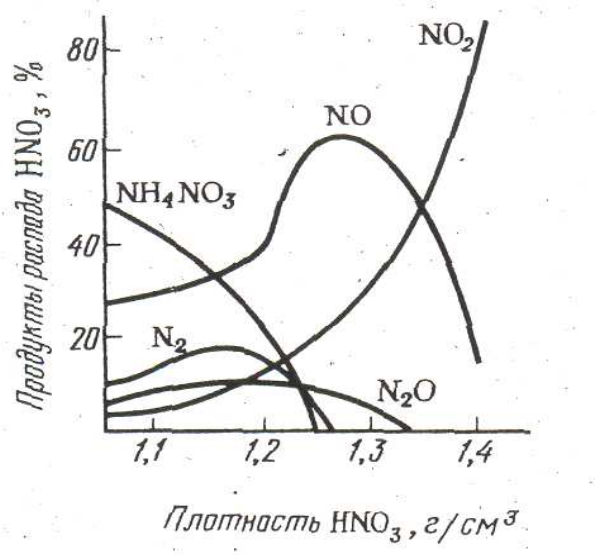


Рис. 4.1. Влияние плотности HNO_3 на характер продуктов ее восстановления железом

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот (одного объема HNO_3 и трех объемов HCl) называют царской водкой. Ее сильное окислительное действие обусловлено образующимся хлором

$$\begin{array}{c|l} 2 & 3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O \\ 1 & 2NOCl = 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O \\ \hline & 6HCl + 2HNO_3 = 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O \end{array}$$

Царская водка растворяет платину, золото и другие неактивные металлы.

При хранении (особенно на свету) и при нагревании азотная кислота частично разлагается

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

Соли азотной кислоты – нитраты – являются достаточно сильными окислителями в кислой среде, особенно при сплавлении со щелочью, а в нейтральной среде они окислительной способностью практически не обладают

$$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} = N_2 + 6H_2O, \ \varphi^\circ = 1,246 \text{ В}$$

$$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} = NO_2^- + 2OH^-, \ \varphi^\circ = -0,01 \text{ В}$$

$$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 4KOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2K_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O$$

Характер продуктов термического разложения нитратов зависит от природы катиона, например

1) $2NaNO_3 \xrightarrow{t} 2NaNO_2 + O_2$

2) $2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2PbO + 4NO_2 + O_2$

3) $Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{t} Hg + 2NO_2 + O_2$.

Ориентиром для записи уравнения термического разложения нитратов может быть ряд активности металлов

$\underbrace{Li\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$ $\underbrace{Mg\ldots\ldots\ldots\ldots Cu}$ $\underbrace{Hg\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots}$

1) нитрит металла + O_2 2) оксид металла + $NO_2 + O_2$ 3) металл + $NO_2 + O_2$

В промышленности азотную кислоту получают из аммиака

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

$$2NO + O_2 \xrightarrow{t} 2NO_2$$

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

Азотная кислота используется для получения большого количества разнообразных химических соединений: азотных удобрений, взрывчатых, различных органических веществ и т.д.

Для азота известны также оксогалогениды NOX и NO_2X, где X - галогены. В обычных условиях оксогалогениды азота (III) малостойкие газообразные вещества. В ряду $NOF - NOCl - NOBr$ устойчивость соединений падает, а NOI получить не удалось. Оксофторид азота (V) NO_2F (фторид нитроила) – бесцветный газ, сильный окислитель.

По химической природе оксогалогениды – кислотные соединения, о чем свидетельствуют реакции с водой

$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl$$

$$NO_2F + H_2O = HNO_3 + HF\ .$$

Второй типический элемент VA группы – фосфор – также является неметаллом. По сравнению с азотом он имеет некоторые особенности.

Во-первых, от азота к фосфору резко падает сумма первых пяти энергий ионизации ($\Delta E = 90{,}1$ эВ), что приводит к стабильности степени окисления +5 у фосфора и устойчивости его кислородных соединений. Водородные соединения фосфора менее стабильны, чем водородные соединения азота.

Во-вторых, валентные возможности фосфора вследствие наличия у него свободных 3d-орбиталей шире, чем у азота. При переходе одного электрона на 3d-орбиталь спин-валентность фосфора возрастает до пяти и его атом может образовать пять связей по обменному механизму. Кроме того, свободные 3d-орбитали могут участвовать в образовании ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. По сравнению с азотом у фосфора появляются новые типы гибридизации, например, sp^3d и sp^3d^2.

В-третьих, для фосфора более характерно образование полимерных структур. В химии фосфора хорошо известны как гомо-, так и гетероцепные полимеры.

В-четвертых, у фосфора появляются бóльшие возможности для дополнительного π-связывания, при этом его атомы могут образовывать не только $\pi_{p\text{-}p}$-, но и $\pi_{p\text{-}d}$-связи, которые в большинстве случаев предпочтительнее.

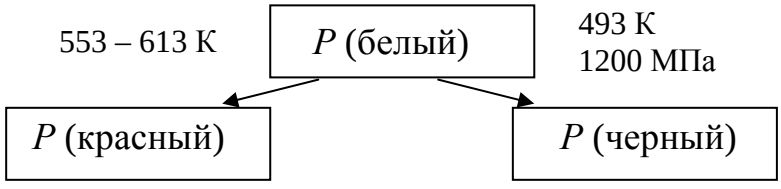
В природе фосфор в отличие от азота встречается только в виде соединений и по распространенности в земной коре он опережает азот, серу и хлор. Наиболее важные минералы фосфора – апатит $Ca_5F(PO_4)_3$ и фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$. Кроме того, фосфор входит в состав некоторых белковых веществ и содержится в растениях и организмах животных и человека.

Из природного сырья фосфор получают восстановлением при высокой температуре (1773 К)

$$2Ca_3(\overset{+5}{P}O_4)_2 + 10\overset{0}{C} + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10\overset{+2}{C}O + \overset{0}{P_4}$$

При конденсации паров образуется **белый фосфор**, имеющий молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4. Из-за слабости межмолекулярных сил белый фосфор летуч, легкоплавок, режется ножом и растворяется в неполярных растворителях. Химически он активен: реагирует энергично с кислородом, галогенами, серой, металлами. Окисление белого фосфора на воздухе сопровождается разогреванием и свечением. Поэтому его хранят под слоем воды. Белый фосфор очень ядовит!

Белый фосфор склонен (особенно при нагревании) переходить в более стабильные полимерные модификации



Красный фосфор – полимерное вещество, нерастворимое в CS_2, менее токсичное, чем белый фосфор, не светится в темноте и воспламеняется лишь выше 523 К.

Наиболее стабильная модификация фосфора – **черный фосфор.** По внешнему виду он похож на графит, но является полупроводником. По химической активности черный фосфор уступает красному и воспламеняется при температуре выше 673 К.

Окислительную функцию фосфор проявляет при взаимодействии с металлами

$$3Ca + 2P = Ca_3P_2,$$

а восстановительную – в реакциях с активными неметаллами – галогенами, кислородом, серой и другими окислителями

$$4P + 3O_2 = 2P_2O_3; \qquad 2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5; \qquad 2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$

$$P + 5HNO_3(конц) = H_3PO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

В растворах щелочей при нагревании белый фосфор диспропорционирует

$$2\overset{0}{P}_4 + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 3Ba(\overset{+1}{P}O_2H_2)_2 + 2\overset{-3}{P}H_3\uparrow.$$

При нагревании фосфор окисляет почти все металлы, образуя **фосфиды.** Фосфиды s-элементов IIA группы солеподобны и имеют состав M_3P_2. Водой они легко разлагаются

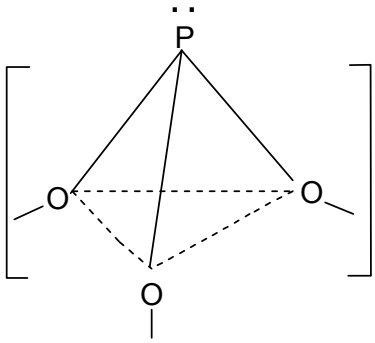
$$Mg_3P_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow.$$

Фосфиды d-элементов (типа MP, MP_2, M_3P) имеют серый или черный цвет, металлический блеск, электрическую проводимость, химически малоактивны.

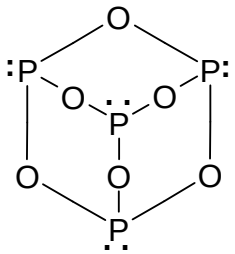
Ковалентным фосфидом является **фосфид водорода** PH_3 (**фосфин**) – бесцветный сильнотоксичный газ с запахом гнилой рыбы. Фосфин получают косвенным путем, т.к. фосфор с водородом практически не взаимодействует. Фосфин и соли фосфония (PH_4^+) являются сильными восстановителями. Они более активны и менее устойчивы, чем аммиак и соли аммония. Водой соли фосфония легко разлагаются.

При взаимодействии фосфора с кислородом могут образоваться P_2O_3 (при недостатке кислорода) и P_2O_5 (при избытке кислорода).

Оксид фосфора (III) существует в виде нескольких модификаций, построенных из пирамидальных структурных единиц



Одна из его модификаций имеет молекулярную решетку, в узлах которой расположены димерные молекулы P_4O_6. Эти молекулы имеют строение (проекция на плоскость)



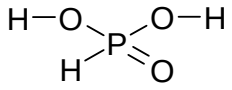
и состоят из четырех пирамид $[PO_3]$.

Полимерную модификацию можно представить общей формулой $[PO_3]_n$; при этом образуются трехмерные сетки. Модификация, состоящая из молекул P_4O_6, легкоплавка, летуча, незначительно растворима в CS_2.

Оксид фосфора (III) – типично кислотный

$$P_2O_3 + H_2O = H_2[PO_3H].$$

Ему соответствует **фосфористая (фосфоновая) кислота** $H_2[PO_3H]$ - бесцветные легкоплавкие хорошо растворимые в воде кристаллы, которые являются в водном растворе двухосновной кислотой средней силы ($pK_1 = 2{,}8$; $pK_2 = 6{,}2$). Структурная формула $H_2[PO_3H]$ имеет вид



Соли ее – **фосфиты** (**фосфонаты**) – легко получаются при взаимодействии P_2O_3 со щелочами

$$P_2O_3 + 4NaOH = 2Na_2HPO_3 + H_2O.$$

При нагревании $H_2[PO_3H]$ диспропорционирует

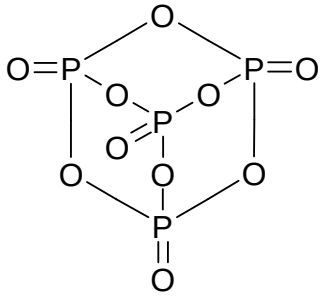
$$4H_2[\overset{+3}{P}O_3H] = \overset{-3}{P}H_3 + 3H_3\overset{+5}{P}O_4.$$

Фосфористая (фосфоновая) кислота и ее соли – восстановители

$$HgCl_2 + H_2[PO_3H] + H_2O = H_3PO_4 + Hg + 2HCl.$$

Наиболее характерен для фосфора **оксид** P_2O_5 - **оксид фосфора (V)** или фосфорный ангидрид. Это белое твердое вещество, очень гигроскопичное (поглощает влагу), имеет несколько модификаций.

Одна из форм оксида (V) имеет молекулярную структуру с молекулами P_4O_{10} в узлах решетки. По внешнему виду она напоминает лед. Молекулы P_4O_{10} состоят из четырех тетраэдров $[PO_4]$, каждый из которых связан с тремя соседями через общие атомы кислорода. В парообразном состоянии молекулы оксида фосфора (V) имеют состав P_4O_{10} и структурную формулу (проекция на плоскости)



Другие модификации P_2O_5 полимерны – образованы бесконечными слоями тетраэдров $[PO_4]$. Они имеют более высокую температуру плавления (~ 853 К) и химически менее активны.

Оксид фосфора (V) – типично кислотный. При его гидратации сначала образуется метафосфорная кислота

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3,$$

дальнейшая гидратация которой последовательно приводит к пирофосфорной и ортофосфорной кислотам (конечный продукт)

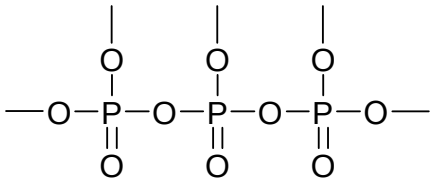
$$2HPO_3 + H_2O = H_4P_2O_7$$

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$$

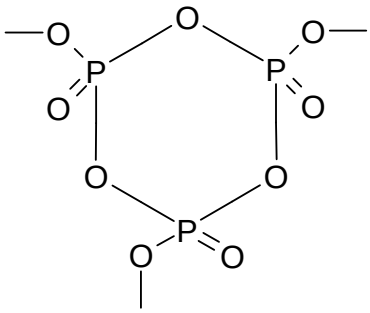
Ортофосфорная кислота, или просто фосфорная кислота H_3PO_4 - бесцветные, легкоплавкие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, смешивающиеся с водой в любых соотношениях. В водной среде H_3PO_4 - кислота средней силы: $pK_1 = 2{,}2$; $pK_2 = 7{,}3$; $pK_3 = 12{,}4$.

Производные P_2O_5 - оксофосфаты – весьма разнообразны. Большое многообразие оксофосфатов объясняется тем, что тетраэдрические структурные единицы $[PO_4]$ могут объединяться с соседними единицами $[PO_4]$ посредством одной, двух или трех вершин. Первый случай отвечает образованию иона $P_2O_7^{4-}$, второй – объединению тетраэдров в цепь (открытую или закрытую), третий – образованию разветвленной цепи.

Оксофосфаты (V) с открытой цепью (из 2 - 10 атомов фосфора) называются полифосфатами, циклического строения – метафосфатами, например, $P_3O_{10}^{5-}$ - трифосфат-ион и $(PO_3)_3^{3-}$ - триметафосфат-ион



$P_3O_{10}^{5-}$



$(PO_3)_3^{3-}$

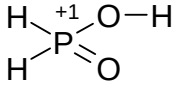
Ортофосфорную кислоту получают обычно в виде 85 %-ного раствора при взаимодействии $Ca_3(PO_4)_2$ с серной кислотой

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

Основная масса фосфатов применяется в качестве удобрений ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ - основа суперфосфата, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ - преципитата, смесь $(NH_4)H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$ - аммофос).

Фосфорная кислота и фосфаты окислительной способностью не обладают в отличие от азотной кислоты и нитратов.

Наименьшую положительную степень окисления (+1) фосфор проявляет в фосфорноватистой (фосфиновой) кислоте и ее солях – гипофосфитах (фосфинатах). Фосфорноватистая кислота – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Как видно из структурной формулы, эта кислота является одноосновной

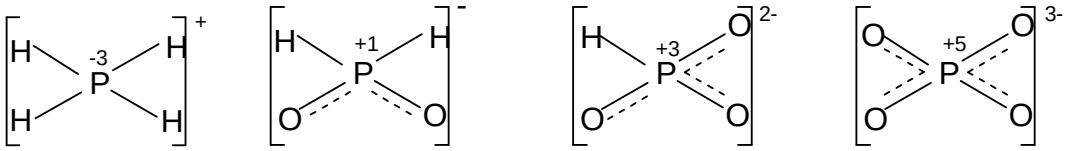


и поэтому ее формулу записывают $H[PO_2H_2]$. Таким образом, в фосфорноватистой кислоте степень окисления фосфора +1, а его валентность равна 5.

Фосфорноватистая кислота $H[PO_2H_2]$ - сильная кислота (pK = 1,1). Сама кислота и ее соли – гипофосфиты являются восстановителями и часто используются для восстановления металлов, например, при химическом никелировании

$$Ni^{2+} + [PO_2H_2]^- + 2H_2O = Ni + PO_4^{3-} + 4H^+ + H_2\uparrow$$

Известно, что дополнительное π-связывание повышает устойчивость химических соединений. Это наглядно можно проиллюстрировать на примере повышения устойчивости ионов, имеющих тетраэдрическое или искаженное тетраэдрическое строение, в которых атомы водорода заменяются на атомы кислорода



При переходе от PH_4^+ к PO_4^{3-} устойчивость частиц возрастает за счет стабилизации sp^3-гибридного состояния фосфора π-связыванием.

С галогенами фосфор образует **три- и пентагалогениды** - PX_3 и PX_5. Эти производные фосфора известны для всех галогенов, но практически важны соединения хлора. Галогениды образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Тригалогениды термически более стойки, чем пентагалогениды, причем устойчивость уменьшается с ростом атомной массы галогена; PX_3 и PX_5 токсичны. Кислотные свойства пентагалогенидов выражены сильнее, чем у тригалогенидов, так как $r_{p^{+5}} < r_{p^{+3}}$ и $z_{p^{+5}} > z_{p^{+3}}$. Галогениды подвергаются гидролизу

$$PI_3 + H_2O = 3HI + H_2[PO_3H]$$

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$$

$$PCl_5 + 4H_2O(изб) = H_3PO_4 + 5HCl$$

Тригалогениды окислителями переводятся в производные фосфора (V). Молекулы оксотригалогенидов фосфора (V) POX_3 имеют форму искаженного тетраэдра, они полярны, имеют кислотную природу; $POCl_3$ может быть получен при гидролизе PCl_5 или при нагревании смеси P_2O_5 и PCl_5

$$P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3.$$

Особая склонность PCl_5 переходить в $POCl_3$ используется в различных синтезах.

Химические элементы мышьяк As**, сурьма** Sb и **висмут** Bi являются полными электронными аналогами и образуют подгруппу мышьяка.

Хотя валентная электронная конфигурация всех элементов VA группы ns^2np^3, между ними существуют и различия в электронном строении.

У мышьяка, сурьмы и висмута к вакантному nd-уровню добавляется еще в отличие от фосфора полностью завершенный внутренний (n – 1)d-уровень, а у висмута, кроме того, и $4f^{14}$-уровень. В силу наличия внутренних d- и f-оболочек, экранирующих внешние электроны, в ряду $As - Sb - Bi$ проявляется вторичная периодичность. В результате этого степень окисления +5 оказывается более стабильной у сурьмы, чем у мышьяка и висмута. Степень окисления +5 для висмута мало характерна из-за увеличения энергетического различия между 6s- и 6p-орбиталями, а также наличия инертной пары 6s-электронов. Для него характерна степень окисления +3.

Для элементов подгруппы мышьяка стабильность отрицательной степени окисления в ряду $As - Sb - Bi$ уменьшается (для висмута она вообще неизвестна).

Содержание в земной коре мышьяка, сурьмы и висмута сравнительно невелико (см. табл. 4.1). Они обычно встречаются в виде сульфидов: As_2S_3 - аурипигмент, As_4S_4 - реальгар, Sb_2S_3 - сурьмяный блеск, Bi_2S_3 - висмутовый блеск и др.

Получают As, Sb и Bi с помощью реакций

$$FeAsS \xrightarrow{t^\circ} As\uparrow + FeS$$

$$Sb_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{t^\circ} 2Sb + 3FeS$$

$$Bi_2S_3 \xrightarrow{O_2,\,t^\circ} Bi_2O_3 \xrightarrow{C,\,t^\circ} 2Bi$$

В свободном состоянии мышьяк, сурьма и висмут представляют собой кристаллические вещества с металлическим блеском серого цвета (As), с голубоватым отливом (Sb) или красноватым оттенком на изломе (Bi).

В ряду $N - P - As - Sb - Bi$ отчетливо наблюдается усиление металлических признаков простых веществ. Если у мышьяка и сурьмы имеются неметаллические модификации, то у висмута таких модификаций нет вообще.

Чистый мышьяк, сурьма и висмут в компактном состоянии по отношению к кислороду воздуха ведут себя по-разному. Если сурьма и висмут в сухой атмосфере практически не окисляются при обычных условиях, то мышьяк очень быстро тускнеет на воздухе с образованием оксида As_2O_3.

Во влажном воздухе окислению подвергаются также сурьма и висмут. При нагревании на воздухе все три вещества сгорают с образованием оксидов $Э_2O_3$.

В ряду напряжений (активности) все три элемента находятся после водорода и поэтому взаимодействуют только с кислотами-окислителями

$$As + 5HNO_3(конц) = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$$

$$3Sb + 5HNO_3(конц) = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$$

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

При этом Bi ведет себя как типичный металл. С растворами сильных щелочей мышьяк и его аналоги не взаимодействуют. При сплавлении со щелочами в присутствии кислорода воздуха мышьяк образует арсенаты.

При комнатной температуре As и Sb непосредственно взаимодействуют с галогенами, в то время как висмут реагирует с ними лишь при нагревании. При нагревании мышьяк, сурьма и висмут реагируют с халькогенами, сероводородом.

Ослабление признаков неметаллических элементов в ряду $As - Sb - Bi$ проявляется также в их соединениях с водородом $H_3Э$, устойчивость которых значительно уступает аммиаку. В обычных условиях арсин AsH_3, стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 - газообразные вещества с резким запахом, легко разлагающиеся при нагревании с образованием черного осадка с металлическим блеском на стенках сосуда (простые вещества As, Sb, Bi). Все они являются сильнейшими неорганическими ядами.

Причиной резкого понижения устойчивости молекул в ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 - BiH_3$ является, прежде всего, характер изменения угла связи $НЭН$, длины связи $Н - Э$ и энергии связи

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
d, нм	0,102	0,144	0,152	0,171
$< НЭН$	107,3°	93,3°	92°	91°
$E_{Э\text{-}Н}$, кДж/моль	380	323	281	256

У молекул AsH_3, SbH_3 и BiH_3 угол $Н - Э - Н$ стремится к 90°, что свидетельствует об образовании связей за счет практически негибридизованных р-орбиталей.

В ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 - BiH_3$ электродонорные свойства настолько уменьшаются, что арсин, стибин и висмутин основными свойствами не обладают. Так, если производные аммония NH_4^+ вполне устойчивы, то ион AsH_4^+ обнаружен лишь спектроскопически при низких температурах в смесях HJ и AsH_3.

Водородные соединения мышьяка, сурьмы и висмута можно получить лишь косвенным путем, например

$$Mg_3Э_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2ЭH_3.$$

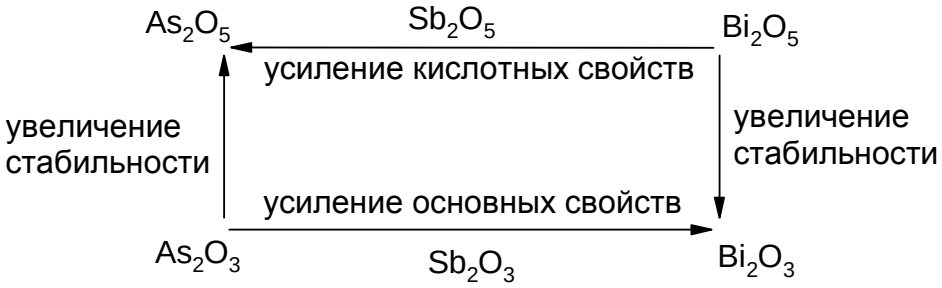
С s-элементами I и II групп мышьяк, сурьма и висмут образуют солеподобные соединения, в которых они проявляют степень окисления (–3). В большинстве же других случаев при взаимодействии металлов с As, Sb и Bi образуются соединения металлического типа.

Арсин и его аналоги обладают высокой восстановительной активностью

$$2AsH_3 + 3H_2[PO_3H] = 3H[PO_2H_2] + 2As + 3H_2O.$$

С кислородом элементы подгруппы мышьяка образуют оксиды $Э_2O_3$ и $Э_2O_5$.

Изменение кислотно-основных свойств и стабильности оксидов мышьяка и его аналогов можно представить схемой



Оксид мышьяка (III) – преимущественно кислотный оксид. Он растворяется в воде и щелочах, но в отличие от P_2O_3 взаимодействует также с галогенводородными кислотами

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

$$As_2O_3 + 8HCl = 2HAsCl_4 + 3H_2O$$

Оксид сурьмы (III) в воде практически не растворяется, но взаимодействует со щелочами, а также с соляной кислотой. При взаимодействии As_2O_3 и Sb_2O_3 со щелочами образуются гидроксокомплексы

$$Э_2O_3 + 2KOH + 3H_2O = 2K[Э(OH)_4],$$

где $Э - As$ или Sb.

У **оксида висмута (III)** основные свойства выражены сильнее, поэтому он легко взаимодействует с кислотами, образуя различные соли висмута (III), а со щелочами практически не взаимодействует. В воде Bi_2O_3 не растворяется.

Все **гидроксиды элементов (III)** амфотерны, однако у $As(OH)_3$ в значительной степени преобладают кислотные свойства, а у $Bi(OH)_3$ – основные. Гидроксид сурьмы занимает промежуточное положение. Гидроксид мышьяка – мышьяковистая кислота H_3AsO_3 (орто-форма) – известен лишь в растворах и представляет собой слабую кислоту (pK_1 = 9,4, pK_2 = 12,8, pK_3 = 13,4). Гидроксид сурьмы (III) также существует только в растворе в виде орто- и мета-форм H_3SbO_3 и $HSbO_2$. Кислотные свойства гидроксида сурьмы (III) выражены значительно слабее, чем у H_3AsO_3.

Соли Sb(III) существуют только в сильнокислых растворах, а при разбавлении водой гидролизуются.

При взаимодействии солей Bi(III) со щелочами образуется осадок $Bi(OH)_3$, который не растворяется в избытке щелочи, т.к. для него кислотные свойства не характерны. Однако основные свойства у $Bi(OH)_3$ выражены так же слабо, поэтому соли висмута (III) в значительной степени подвержены гидролизу с образованием основных солей.

В ряду соединений $As(III) - Sb(III) - Bi(III)$ стабильность увеличивается, а восстановительная способность уменьшается. Так, производные As(III) в нейтральной и щелочной среде являются довольно сильными восстановителями, легко переходя в более стабильные производные As(V). Производные Sb(III) к типичным восстановителям не относятся, однако в щелочной среде могут быть окислены до Sb(V)

$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 = Sb_2S_5 + 2(NH_4)_2S$$

Для производных Bi(III) восстановительная активность вообще не характерна. При повышении степени окисления элементов основные свойства их оксидов и гидроксидов ослабевают, а кислотные увеличиваются.

Оксиды $Э_2O_5$ в обычных условиях – твердые вещества. По структуре и свойствам As_2O_5 напоминает P_2O_5, довольно хорошо растворяется в воде с образованием ортомышьяковой кислоты H_3AsO_4, которая по силе примерно равна ортофосфорной (pK_1 = 2,2, pK_2 = 6,7, pK_3 = 11,5) и также хорошо растворима в воде.

Оксид сурьмы (V) Sb_2O_5 – желтого цвета, в воде растворим мало, лучше в щелочных растворах

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6].$$

В свободном состоянии кислота, соответствующая Sb_2O_5, не выделена. Из растворов оксостибатов (V) при добавлении сильной кислоты обычно выпадает осадок переменного состава $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$.

Большинство оксоарсенатов (V) и оксостибатов (V), образующихся при сплавлении As_2O_5 и Sb_2O_5 со щелочами и оксидами металлов, полимерны.

Из растворов обычно выделяются соединения типа $\overset{+1}{M}_3AsO_4$ и $\overset{+1}{M}[Sb(OH)_6]$. Подобно фосфатам арсенаты, стибаты и висмутаты, как правило, труднорастворимы.

В ряду $As(\mathrm{V}) - Sb(\mathrm{V}) - Bi(\mathrm{V})$ стабильность производных сильно уменьшается, поэтому в этом направлении резко возрастает окислительная активность.

Если производные $As(\mathrm{V})$ к типичным окислителям не относятся и окислительная способность H_3AsO_4 выражена лишь в кислой среде, то производные сурьмяной кислоты в этих же условиях способны окислить HCl до Cl_2, а производные $Bi(\mathrm{V})$ являются сильнейшими окислителями не только в кислой, но даже и в щелочной среде

$$2H_3AsO_4 + 4HI(конц) = As_2O_3\downarrow + 2I_2 + 5H_2O$$

$$Sb_2O_5 + 10HCl \leftrightarrow 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

$$10NaBiO_3 + 4MnSO_4 + 16H_2SO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 4HMnO_4 + 5Na_2SO_4 + 14H_2O$$

Для всех **галогенидов мышьяка и его аналогов** характерны три основных типа химических реакций: термическая диссоциация, гидролиз и комплексообразование. Термическая диссоциация наиболее характерна для пентагалогенидов и протекает по схеме

$$ЭX_5 = ЭX_3 + X_2, \text{ где } Э - F,\ Cl.$$

Для галогенидов $ЭX_3$ диссоциация менее заметна. Склонность к гидролизу возрастает при переходе от тригалогенидов к пентагалогенидам.

Характер образующихся при гидролизе продуктов зависит от природы элемента и степени окисления

$$2AsCl_3 + 3H_2O = As_2O_3 \downarrow +6HCl$$

$$SbCl_3 + H_2O \leftrightarrow SbOCl \downarrow +2HCl$$

$$BiCl_3 + H_2O \leftrightarrow BiOCl \downarrow +2HCl$$

$$AsF_5 + 4H_2O = H_3AsO_4 + 5HF$$

$$SbCl_5 + H_2O = SbOCl_3 \downarrow +2HCl$$

$$3BiF_5 + 3H_2O(хол) = 3BiF_3 \downarrow +O_3 \uparrow +6HF$$

При гидролизе соединений Sb(III) и Bi(III) образуются производные SbO^+ (антимонилы) и BiO^+ (висмутилы).

Все известные галогениды элементов подгруппы мышьяка способны образовывать комплексные соединения

$$MeX + ЭX_3 = Me[ЭX_4]$$

$$3MeX + ЭX_3 = Me_3[ЭX_6]$$

$$ЭX_3 + 4NH_3 = [Э(NH_3)_4]X_3$$

$$MeX + ЭX_5 = Me[ЭX_6],$$

где MeX - галогениды щелочных металлов;

$ЭX_3$ и $ЭX_5$ - тригалогениды и пентагалогениды As, Sb и Bi.

Сульфиды $Э_2S_3$ и $Э_2S_5$ можно получить при непосредственном взаимодействии простых веществ или действием сероводорода на производные $Э$(III) и $Э$(V) в кислой среде (кроме Bi_2S_5, который не существует)

$$2Na[As(OH)_4] + 3H_2S + 2HCl = 2NaCl + As_2S_3 \downarrow +8H_2O$$

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3 \downarrow +6HNO_3$$

$$2Na_3AsO_4 + 5H_2S + 6HCl = As_2S_5 \downarrow +6NaCl + 8H_2O$$

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 \downarrow +6HCl$$

Сульфиды As(III) и Sb(III) – преимущественно кислотные соединения, поэтому легко растворяются в присутствии основных сульфидов

$$Э_2S_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4ЭS_2,$$

а также в щелочах.

Сульфид висмута (III) Bi_2S_3 кислотные свойства в растворах не проявляет, с основными сульфидами взаимодействует лишь при сплавлении. В отличие от As_2S_3 сульфиды Sb(III) и Bi(III) растворяются в концентрированной соляной кислоте

$$Sb_2S_3 + 4HCl \leftrightarrow HSbCl_4 + 3H_2S.$$

Сульфиды As, Sb и Bi нерастворимы в воде, но растворимы в концентрированных кислотах – окислителях

$$3As_2S_5 + 40HNO_3(к) + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO.$$

Сульфидоарсенаты (III) и (V) – тиоарсениты и тиоарсенаты, а также сульфидостибаты (III) и (V) – тиоантимониты и тиоантимонаты в твердом состоянии вполне устойчивы, но соответствующие им тиокислоты при получении распадаются на сульфид и сероводород

$$2NH_4AsS_2 + 2HCl = As_2S_3\downarrow + H_2S\uparrow + 2NH_4Cl$$

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

$$2Na_3SbS_3 + 6HCl = Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

$$2Na_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$

Простые вещества и соединения элементов VA группы широко используются на практике. Наибольшее количество азота идет на синтез аммиака, из которого затем получают HNO_3 и огромное количество других продуктов. В больших количествах производятся удобрения, азотсодержащие органические вещества, взрывчатые вещества, красители и т.д.

Азот – самый дешевый химически инертный газ, используемый при проведении органических и неорганических синтезов, требующих отсутствия кислорода, для создания пожаробезопасных условий работы и т.д.

Жидкий азот применяют для поддержания низкой температуры.

Элементарный фосфор используется для получения P_2O_5, H_3PO_4, в органических синтезах, в производстве спичек. Фосфор входит в состав ряда металлических сплавов; P_2O_5 - наиболее эффективный химический осушитель.

Наибольшее количество соединений фосфора идет на производство удобрений (обесфторенный фосфат - $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, суперфосфат - $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 2CaSO_4$, двойной суперфосфат - $Ca(H_2PO_4)_2$, преципитат - $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, аммофос - $NH_4H_2PO_4 \cdot (NH_4)_2HPO_4$ и др.) Фосфаты, полифосфаты и пероксофосфаты щелочных металлов входят в состав моющих средств. Фосфор входит в состав фосфорорганических соединений.

Мышьяк используется в качестве добавки в некоторые сплавы, оптические и полупроводниковые материалы. Соединения мышьяка используются в качестве ядохимикатов.

Сурьма и висмут входят в состав многих сплавов.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте общую характеристику элементов группы VA.
2. Какие степени окисления проявляет азот в соединениях?
3. Чему равна максимальная валентность азота?
4. Почему существует проблема связанного азота?
5. Укажите физические свойства азота.
6. Какими химическими свойствами обладает азот?
7. Как получают азот в промышленности и в лаборатории?
8. Какую форму имеет молекула NH_3?
9. Какими физическими и химическими свойствами обладает аммиак?
10. Какими свойствами обладают нитриды?
11. Как получают аммиак в промышленности и в лаборатории?
12. Какими физическими и химическими свойствами обладает гидразин?
13. Какими физическими и химическими свойствами обладают гидроксиламин и его соли?
14. Какими физическими и химическими свойствами обладает HN_3 - азотистоводородная кислота?
15. Какими свойствами обладают азиды?
16. Какими физическими свойствами обладают оксиды азота?
17. Изобразите структурные формулы оксидов азота.
18. Укажите методы получения оксидов азота в лаборатории и в промышленности?
19. Какие химические свойства проявляют оксиды азота N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5?
20. Какие химические свойства проявляют азотистая кислота и ее соли – нитриты?
21. Какими физическими и химическими свойствами обладает азотная кислота?

22. Укажите состав царской водки и ее свойства.

23. Какие свойства проявляют нитраты?

24. Влияет ли на состав продуктов реакции термического разложения нитратов природа катиона?

25. В чем сходство и различие азота и фосфора?

26. Какие аллотропные модификации имеет фосфор?

27. Охарактеризуйте химические свойства фосфора.

28. Какими свойствами обладают фосфиды и фосфин?

29. В виде каких модификаций существует оксид фосфора (III)?

30. Какими химическими свойствами обладает P_2O_3?

31. Какую структурную формулу имеет фосфористая кислота?

32. Какие химические свойства проявляют фосфористая кислота и ее соли?

33. Какие свойства проявляет оксид фосфора (V)?

34. Какое строение имеют оксофосфаты (V)?

35. Как получают ортофосфорную кислоту?

36. Какую структурную формулу имеет фосфорноватистая кислота?

37. Какие химические свойства проявляют $H[PO_2H_2]$ и ее соли?

38. Как изменяется устойчивость в ряду ионов PH_4^+, $[PO_2H_2]^-$, $[PO_3H]^{2-}$, PO_4^{3-}? Почему?

39. Какие свойства характерны для три- и пентагалогенидов фосфора?

40. Как изменяются свойства в ряду $As - Sb - Bi$? Почему?

41. Как получают As, Sb и Bi?

42. Какими физическими и химическими свойствами обладают As, Sb, Bi?

43. Как изменяется устойчивость в ряду $NH_3 - PH_3 - AsH_3 - SbH_3 - BiH_3$? Почему?

44. Как изменяются стабильность и кислотно-основные свойства в ряду оксидов As, Sb и Bi?

45. Как изменяются свойства в ряду гидроксидов As, Sb и Bi?

46. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в ряду соединений мышьяка (III), сурьмы (III) и висмута (III)?

47. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства в ряду соединений $As(\mathrm{V}) - Sb(\mathrm{V}) - Bi(\mathrm{V})$?

48. В чем особенность гидролиза три- и пентагалогенидов мышьяка, сурьмы и висмута?

49. Как можно получить сульфиды As, Sb и Bi?

50. Какими свойствами обладают сульфиды As, Sb и Bi?

51. Где используются азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут, а также их соединения?

ТЕМА 5

p-Элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов;
2) кислород: строение молекулы, физические и химические свойства, получение, применение;
3) озон: получение, физические и химические свойства;
4) вода: аномалии физических свойств, химические свойства, электродонорные свойства молекул воды;
5) пероксид водорода: получение, свойства;
6) понятие о способах очистки сточных вод и отходящих газов промышленности;
7) сера: нахождение в природе, физические и химические свойства, применение;
8) соединения с водородом: получение, свойства;
9) сульфиды: получение, свойства;
10) соединения серы с кислородом: оксиды, кислоты, получение, химические свойства;
11) серная кислота: получение, свойства, применение;
12) соединения серы с галогенами: получение, свойства;
13) элементы подгруппы селена, общая характеристика;
14) селено- и теллуроводород; селениды и теллуриды;
15) соединения *Se*, *Te* и *Po* с кислородом, получение, свойства, применение;
16) сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств серы, селена и теллура.

Главная подгруппа шестой группы ПСМ (VIA группа) включает два типических элемента – кислород и серу – и элементы подгруппы селена *Se, Te, Po*.

Первые четыре элемента получили еще в XIX веке групповое название – халькогены, что означает «образующие руды» или «относящиеся к медным рудам». Отсюда название некоторых минералов, содержащих эти элементы: халькозин Cu_2S, халькопирит $CuFeS_2$.

Валентные электроны в атомах элементов VIA группы располагаются на внешних s- и p-орбиталях, и электронная формула может быть представлена в общем виде: [ ]ns^2np^4. Основные сведения о p-элементах VIA группы приведены в табл. 5.1.

Как видно из приведенных данных, в ряду $O-S-Se-Te-Po$ увеличиваются размеры атомов и ионов, уменьшается энергия ионизации, а это ослабляет неметаллические признаки элементов. Если кислород – типичный неметалл, то полоний – металл.

Таблица 5.1

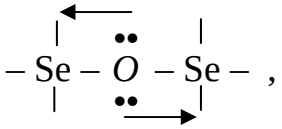
Сведения об элементах VIA группы

Характеристика элемента		*O*	*S*	*Se*	*Te*	*Po*
Металлический радиус, нм		-	-	0,16	0,17	0,17
Ковалентный радиус, нм		0,066	0,104	0,114	0,132	-
Условный радиус, нм	иона $Э^{2-}$	0,136	0,182	0,193	0,211	–
	иона $Э^{6+}$	-	0,029	0,035	0,056	-
Энергия ионизации, эВ		13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
Электроотрицательность		3,0	2,1	2,0	1,9	1,8
$T_{пл}$, К		54,2	392,3	494	723	527
$T_{кип}$, К		90	718	958	1263	1235
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3		1,27 (тв.)	2,07 (ромб)	4,82 (гекс)	6,25 (гекс)	9,3
$\varphi^0_{298}, Э + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2Э$, В		1,23	0,17	–0,40	–0,72	-
Содержание в земной коре, % (мол. доли)		0,25	0,05	$1{,}5\cdot 10^{-4}$	$5\cdot 10^{-6}$	$1{,}7\cdot 10^{-6}$

Минимальная степень окисления элементов в их соединениях (–2) характерна для кислорода и серы. Эта степень окисления связана с присоединением двух электронов и образованием устойчивой 8-электронной конфигурации ns^2np^6 («октета»). У *Te* и *Po*, отчасти и у *Se*, обладающих меньшей электроотрицательностью, стабильной является степень окисления +4, которую имеют эти элементы в соединениях с фтором, кислородом и хлором. Высшая степень окисления (+6) характерна для серы.

С увеличением атомного номера элемента в VIA группе все большую роль в образовании связей играет d_π-p_π-взаимодействие из-за сближения энергий p- и d-атомных орбиталей.

В частности, кристаллы SeO_2 имеют цепную пирамидальную структуру с мостиковыми связями



вызванными перекрыванием p-орбиталей кислорода с вакантными d-орбиталями селена.

Водородные соединения элементов VIA группы более характерны и прочны по сравнению с подобными соединениями элементов VA группы, что связано с увеличением электроотрицательности элементов VIA группы по сравнению с элементами VA группы в пределах каждого периода. Стабильность же кислородных соединений элементов VIA группы, наоборот, меньше, чем для многих элементов предыдущих групп.

Как видно из табл. 5.1, кислород является самым распространенным элементом в природе. Кислород входит в состав воды (85,8 %), воздуха (~21 %), многочисленных минералов земной коры (47,3 %). С увеличением атомного номера халькогенов распространенность в природе резко падает.

Первым типическим элементом VIA группы является кислород. Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, степень его окисления в подавляющем большинстве соединений равна (–2). Кроме того, кислород проявляет степень окисления +2, +4, а также +1 и –1 в соединениях со связью $O-O$.

В обычных условиях кислород – газ без цвета, запаха и вкуса. Вследствие малой поляризуемости электронной оболочки межмолекулярное взаимодействие у кислорода проявляется слабо и поэтому он имеет низкие температуры плавления и кипения.

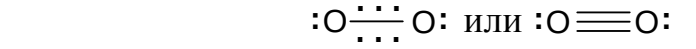
Жидкий кислород светло-голубого цвета, а твердый – кристаллы синего цвета. Во всех агрегатных состояниях кислород парамагнитен. Он малорастворим в воде: в 100 объемах воды при 293 К растворяется 3 объема кислорода. Простое вещество кислород состоит из парамагнитных молекул O_2, имеющих два непарных электрона

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$$

Кислород имеет аллотропные модификации: озон O_3 и крайне неустойчивые молекулы O_4. Твердый кислород имеет еще три энантиотропные модификации

$$\alpha - O_2 \xleftarrow{24K} \beta - O_2 \xleftarrow{44K} \gamma - O_2$$

В молекуле O_2 на 8 связывающих электронов приходится 4 разрыхляющих, поэтому порядок связи равен 2. Учитывая порядок связи и парамагнетизм, строение молекулы O_2 можно представить схемами



Тремя точками обозначены связи, обусловленные двумя π- и одним π^*-электронами, это отвечает порядку связи 0,5 (в сумме: 1 + 0,5 + 0,5 = 2).

Во второй схеме непарные точки означают π_x^*- и π_y^*-электроны. Тройная связь обусловлена $\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2$-электронами. Но за счет двух π^*-электронов порядок связи в молекуле O_2 равен 2.

Заметная диссоциация O_2 на атомы наблюдается выше 2273 К.

По химической активности кислород уступает только фтору. С большинством простых веществ он реагирует непосредственно, за исключением галогенов, благородных газов, платины и золота. В обычных условиях кислород взаимодействует только с белым фосфором, щелочными и щелочно-земельными металлами. Галогены даже при нагревании с O_2 не взаимодействуют.

Два неспаренных электрона в невозбужденном состоянии атома кислорода определяют его двухвалентность. Однако максимальная его ковалентность равна 4. Атом кислорода может находиться в sp-, sp^2- и sp^3-гибридном состоянии. В соединениях с делокализованными связями координационное число кислорода может быть больше 4 и достигать 6 и 8 (например, в некоторых оксидах с кристаллической решеткой типа $NaCl$ координационное число кислорода равно 6).

С металлами и неметаллами кислород образует оксиды. Так как образование иона O^{2-} энергетически невыгодно, то даже в кристаллических оксидах наиболее активных металлических элементов типа Na_2O и CaO эффективный заряд атома кислорода составляет всего (–1).

Оксиды с преимущественно ионной связью (например, щелочных и щелочно-земельных металлов) характеризуются координационными структурами с координационным числом кислорода 6 или 8 (за счет образования нескольких трехцентровых связей). С ростом степени окисления металлического элемента возрастает ковалентный вклад в химическую связь. Строение таких оксидов молекулярное (например, CrO_3, Mn_2O_7, Re_2O_7, OsO_4) и они относятся к стехиометрическим соединениям. Для оксидов металлов с преимущественно ионной связью (координационные решетки) нарушение стехиометрии термодинамически обосновано, так как при этом растет энтропия системы.

Для неметаллов (за исключением *He*, *Ne* и *Ar*) известны оксиды, полученные непосредственно или косвенным путем. Поскольку разность электроотрицательностей кислорода и неметаллов относительно невелика,

природа химической связи в оксидах неметаллов преимущественно ковалентная. Поэтому в подавляющем большинстве случаев оксиды неметаллов – газы, легколетучие вещества или легкоплавкие твердые вещества.

Большинство оксидов неметаллов являются кислотообразующими. С повышением степени окисления неметалла в оксидах растет их кислотный характер.

Важнейшим из оксидов является **оксид водорода – вода**. Это наиболее распространенная в природе жидкость.

Вода – аномальная жидкость, она имеет ряд особенностей, отличающих ее от других жидких веществ. Они обусловлены малым размером молекул H_2O и действующими между ними сильными водородными связями. Если сравнить три изоэлектронных молекулы $:NH_3$, $H_2\ddot{O}:$ и $H\ddot{F}:$, то только у молекулы H_2O число неподеленных электронных пар (две) равно числу атомов водорода и благодаря этому возможно образование тетраэдрической структуры льда, сохраняющейся в значительной степени в жидкой H_2O. Поэтому в ряду жидких NH_3, H_2O, HF вода имеет наибольшее число водородных связей и поэтому самую высокую температуру кипения. Если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления 173 К (–100 °С), температуру кипения 193 К (–80 °С).

Водяной пар является катализатором во многих процессах. В сухом кислороде при комнатной температуре не окисляются натрий и фосфор. Смесь тщательно высушенных CO и O_2 не загорается, так как для горения необходимо присутствие свободных радикалов OH, образующихся при сильном нагревании H_2O.

Вода может участвовать в окислительно-восстановительных процессах. При ее восстановлении образуется H_2, а при окислении - O_2.

Для выяснения условий протекания окислительных реакций с участием воды необходимо записать уравнения электрохимических процессов

$$2H^+(p) + 2\bar{e} = H_2(г),\ \varphi_1 = -0,0295\lg[p(H_2)] - 0,059\ \text{pH},$$

$$O_{2(г)} + 4H^+(p) + 4\bar{e} = 2H_2O_{(ж)},\ \varphi_2 = 1,23 + 0,0147\lg[p(O_2)] - 0,059\ \text{pH}$$

Рассчитав φ_1 и φ_2 для конкретных условий, можно легко определить, какие вещества и в каких условиях могут окислять или восстанавливать воду.

Восстановление H_2O с выделением водорода происходит при действии активных металлов и некоторых ионов с малым зарядом (например, Cr^{2+} медленно реагирует с водой, переходя в Cr^{3+}).

Окисление воды с выделением кислорода происходит под действием фтора F_2, некоторых многозарядных катионов, например, Co^{3+} (переходит в Co^{2+}), а также ряда сложных анионов, образованных элементами в высоких степенях окисления. Так, воду может окислять MnO_4^-

$$4MnO_4^-(р) + 2H_2O(ж) = 4MnO_2(к) + 4OH^-(р) + 3O_2(г),\ \Delta_r G^0_{298} = -220 \text{ кДж}.$$

Поэтому водный раствор $KMnO_4$ необходимо готовить непосредственно перед использованием.

Еще более активно воду окисляют O_3, XeO_3, XeF_6, XeO_6^{4-}.

Электродонорные свойства H_2O проявляются в оксониевых соединениях, аквакомплексах и кристаллогидратах. Вода, входящая в состав кристаллогидратов солей, как правило, координирована вокруг катионов. В богатых водой кристаллогидратах катионы окружены молекулами воды и координационные числа обычно такие же, как в водных растворах. Чаще координационное число равно 6 и в этом случае молекулы H_2O образуют вокруг катиона октаэдр, однако возможны и другие значения координационных чисел.

Присоединение одного электрона к молекуле O_2 вызывает образование надпероксид-иона O_2^-, производные которого называются **надпероксидами**. Они известны для наиболее активных щелочных металлов (K, Rb, Cs) и могут быть получены при прямом взаимодействии простых веществ

$$K + O_2 = KO_2.$$

Наличие в ионе O_2^- неспаренного электрона обусловливает парамагнитные свойства и окраску надпероксидов. Они – сильные окислители. С водой взаимодействуют энергично с выделением кислорода.

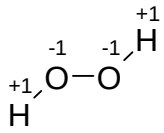
При присоединении к молекуле O_2 двух электронов образуется **пероксид-ион** O_2^{2-}. Этот процесс эндотермичен $\left(\Delta H^0_{298} = 160 \text{ кДж/моль}\right)$ в отличие от процесса образования надпероксид-иона ($\Delta H^0_{298} = -48{,}1 \text{ кДж/моль}$) и поэтому производные пероксид-иона (пероксиды)

менее устойчивы, чем надпероксиды. Пероксиды не окрашены и диамагнитны из-за отсутствия неспаренных электронов.

Пероксиды образуются при окислении ряда металлов, например

$$Ba + O_2 = BaO_2 .$$

Наибольшее практическое значение имеет **пероксид (перекись) водорода** H_2O_2, молекула которого имеет структурную формулу



Молекулы H_2O_2 полярны и ассоциированы за счет водородных связей. С водой H_2O_2 смешивается в любых соотношениях. В водных растворах пероксид водорода – слабая кислота ($pK_1 = 2{,}24 \cdot 10^{-12}$)

$$H_2O \cdots H_2O_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HO_2^- ,$$

где HO_2^- − гидропероксид-ион.

Так как степень окисления кислорода в пероксидах –1, они могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства

$$2K\overset{-1}{I} + Na_2\overset{-1}{O_2} + 2H_2SO_4 = \overset{0}{I_2} + Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2\overset{-2}{O}$$

$$2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 5H_2\overset{-1}{O_2} + 3H_2SO_4 = 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{0}{O_2} + K_2SO_4 + 8H_2O .$$

Окислительные свойства пероксидов выражены сильнее, чем восстановительные

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = 2H_2O ,\ \varphi^0_{298} = +1{,}78B$$

$$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} = H_2O_2 ,\ \varphi^0_{298} = +0{,}68B$$

Для пероксида водорода характерен также распад по типу диспропорционирования

$$2H_2\overset{-1}{O_2} = 2H_2\overset{-2}{O} + \overset{0}{O_2} .$$

Этот распад ускоряется в присутствии примесей, при освещении, нагревании и может протекать со взрывом. Довольно устойчивы только очень чистый H_2O_2 и его 30 – 65 %-ные растворы.

Пероксид водорода и его растворы обычно хранят в темной посуде и на холоде; для стабилизации добавляют ингибиторы.

Пероксид водорода получают несколькими способами:

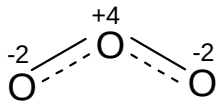
1) $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$;
2) электрохимическое окисление серной кислоты;
3) каталитическое окисление изопропилового спирта

$$(CH_3)_2CH(OH) \xrightarrow{O_2,\ kt} CH_3COCH_3 + H_2O_2.$$

Водные растворы H_2O_2 используются для отбеливания различных материалов, обеззараживания сточных вод, в качестве дезинфицирующего средства.

В качестве производного, в котором кислород проявляет степень окисления +4, можно рассматривать аллотропическую модификацию кислорода – озон O_3.

Молекула O_3 диамагнитна, имеет угловую форму



Озон – газ синего цвета с резким раздражающим запахом, очень токсичен. Жидкий озон – темно-синяя жидкость, твердый – темно-фиолетовые кристаллы.

В естественных условиях озон образуется из атмосферного кислорода при грозовых разрядах, а в технике – в озонаторах действием тихого электрического разряда на кислород

$$3O_2 \rightarrow 2O_3.$$

Окислительная активность озона заметно выше, чем у кислорода. Например, уже при обычных условиях идет реакция

$$8Ag + 2O_3 = 4Ag_2O + O_2.$$

В водных растворах стандартный электродный потенциал у озона выше, чем у кислорода

$$O_3(г) + H_2O(ж) + 2\bar{e} = O_2(г) + 2OH^-(р),\ \varphi^0_{298} = 1,24B$$

$$O_2(г) + H_2O(ж) + 4\bar{e} = 4OH^-(р),\ \varphi^0_{298} = 0,401B$$

Поэтому озон легко окисляет иодид-ион в растворе

$$2I^-(р) + O_3(г) + H_2O = I_2(к) + 2OH^-(р) + O_2(г).$$

Эта реакция используется для количественного определения озона.

Присоединение электрона к молекуле озона сопровождается выделением тепла $\left(\Delta H^0_{298} = -188{,}3 \text{ кДж/моль}\right)$ и поэтому реакции типа $K + O_3 = KO_3$ протекают самопроизвольно с образованием озонидов металлов. Эти вещества парамагнитны и окрашены в красный цвет, что обусловлено присутствием непарного электрона в озонид-ионе O_3^-. Озониды – сильные окислители

$$6KO_3 + S = K_2SO_4 + 2K_2S_2O_7 .$$

Они разлагаются водой и кислотами

$$4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2 \uparrow$$

$$4KO_3 + 4HCl(хол) = 4KCl + 5O_2 \uparrow + 2H_2O$$

Могут использоваться для очистки воздуха от CO_2

$$4KO_3 + H_2O(влага) + 3CO_2 = K_2CO_3 + 2KHCO_3 + 5O_2 \uparrow$$

Озон в верхних слоях атмосферы (10 - 30 км) образуется из атмосферного кислорода и выполняет очень важную роль – задерживает вредное для жизни ультрафиолетовое излучение Солнца. Поэтому «озоновый слой» играет большую роль в обеспечении жизни на Земле. Некоторые продукты производственной деятельности человека (оксиды азота и серы, фреоны) разрушают озоновый слой. В результате появляются озоновые «дыры» и возникают серьезные экологические проблемы.

Источником загрязнения атмосферы являются транспорт (~70 %), тепловые электростанции, предприятия черной и цветной металлургии, химические и нефтехимические предприятия. Выбросы в атмосферу содержат оксиды углерода, азота и серы, углеводороды, соединения металлов, а также пыль. В настоящее время система обезвреживания газовых выбросов включает следующие виды очистки: от пыли, туманов и брызг, газообразных примесей, парообразных примесей. Для этого используются как физические, так и химические методы. Например, очистка от оксидов азота основывается на каталитическом разложении, восстановлении природным газом или аммиаком, очистка от SO_2 основана на окислении *S*(IV) в *S*(VI) и использовании кислотных свойств оксидов серы. Для уменьшения загрязнения атмосферы автомобильным транспортом и тепловыми электростанциями наиболее приемлемым вариантом является очистка используемого топлива от соединений серы до его сжигания.

Очень важной является также проблема снижения загрязнения природных вод вследствие антропогенного воздействия.

Имеется несколько путей уменьшения количества загрязненных сточных вод: 1) разработка и внедрение безводных технологических процессов; 2) усовершенствование существующих процессов; 3) разработка и внедрение совершенного оборудования; 4) внедрение аппаратов воздушного охлаждения; 5) повторное использование очищенных сточных вод в оборотных и замкнутых системах. Современная система очистки сточных вод обычно включает следующие этапы: 1) отстаивание и фильтрование с целью отделения механических примесей; 2) воздействие физическими методами (ультрафиолетовое излучение, радиационное излучение, магнитное поле и др.) или химическими реагентами с целью обезвреживания наиболее опасных примесей; 3) биологическая очистка с помощью специальных микроорганизмов, превращающих органические вещества в минеральные. После биологической очистки вода может поступать в природные водоемы или использоваться повторно.

Вторым типическим элементом VIA группы является сера. Химия этого элемента отличается от химии кислорода. К главным отличительным особенностям можно отнести следующие:

1. Наличие вакантных 3d-орбиталей увеличивает валентные возможности серы за счет возможности перехода электронов с s- и p-орбиталей на 3d-орбитали. При этом увеличивается число неспаренных электронов и повышается спин-валентность атома серы, а также возрастают положительные степени окисления. С участием 3d-орбиталей возрастает возможное число типов гибридизации, а это ведет к увеличению координационного числа серы в ее производных.

2. Для химии серы очень важна прочность химической связи между ее атомами, которая уступает только межатомным связям $C - C$ и $Si - O - Si$. Поэтому в химии серы определенную роль играют гомоцепные производные, например, полисульфиды, политионовые кислоты и т.д. В то же время сера образует и гетероцепные структуры с участием атомов кислорода. В этом проявляется горизонтальная аналогия в ряду $Si - P - S$.

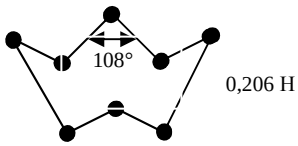
Сера – типичный неметаллический элемент. По электроотрицательности ($ЭО$ = 2,5) она уступает только галогенам, кислороду и азоту. Наиболее устойчивы четные степени окисления серы (–2, +2, +4, +6), а наиболее характерные – низшая (–2) и высшая (+6). Для серы известны соединения почти со всеми элементами ПСМ.

Сера – весьма распространенный на Земле элемент. Она входит в состав белков, содержится в нефти, углях, природных газах. Так как для серы характерны степени окисления –2 и +6, в природе она встречается в виде сульфидов ($ZnS, HgS, PbS, Cu_2S, FeS_2$ и др.) и сульфатов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, ($CaSO_4 \cdot 2H_2O, BaSO_4$ и др.).

Имеются также месторождения самородной серы. Основной способ получения серы – выплавка из самородных руд. Для этого перегретую воду по скважине направляют в рудное тело, после чего расплавленная сера давлением горячего воздуха поднимается на поверхность.

Кроме того, серу можно получить окислением сероводорода, сульфидов, а также карботермией сульфатов.

Сера образует несколько аллотропных модификаций. При комнатной температуре устойчива ромбическая α-сера желтого цвета, которая не растворяется в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде. При 368,4 К (95,4 °С) α-сера переходит в моноклинную β-серу с температурой плавления 392,4 К (119,4 °С). Обе модификации состоят из циклических коронообразных молекул S_8



Модификации серы α- и β- отличаются взаимным расположением молекул S_8 в кристалле. Атомы серы в молекуле S_8 находятся в sp^3-гибридном состоянии и связаны между собой ковалентными связями.

При нагревании жидкой серы изменяется ее молекулярный состав. Около точки плавления жидкая сера имеет светло-желтую окраску и малую вязкость; она состоит из молекул S_8. Дальнейшее нагревание (выше 433 К или 160 °С) вызывает превращение желтой легкоподвижной жидкости в малоподвижную темно-коричневую массу, вязкость которой достигает максимума при 460 К (187 °С), а затем снижается. При температуре выше 573 К (300 °С) жидкая сера, оставаясь темно-коричневой, снова становится легкоподвижной. Эти аномальные изменения обусловлены тем, что при нагревании выше 433 К происходит разрыв колец S_8 и образуются цепочечные структуры; длина цепочек увеличивается до температуры 460 К, а при более высоких температурах цепи начинают разрываться на более короткие фрагменты и вязкость понижается.

При выливании нагретой до высокой температуры серы в холодную воду получается пластическая сера (липкая тягучая масса).

Сера является достаточно активным неметаллом и уже при умеренном нагревании окисляет многие простые вещества. Она может проявлять восстановительные свойства – довольно легко окисляется кислородом и галогенами. В горячих растворах щелочей сера диспропорционирует

$$3\overset{0}{S} + 6NaOH = 2Na_2\overset{-2}{S} + Na_2\overset{+4}{S}O_3 + 3H_2O\,.$$

Наиболее заметно сходство серы и кислорода в соединениях, в которых они проявляют степень окисления –2. Оксидам отвечают сульфиды, гидроксидам – гидросульфиды, оксокислотам – сульфидокислоты (тиокислоты).

Химическая природа однотипных сульфидов и оксидов, гидросульфидов и гидроксидов закономерно изменяется в пределах периода от основной (для элементов IA и IIA групп) до кислотной (для элементов IVA – VIIA групп). Основные свойства проявляют сульфиды наиболее типичных металлических элементов, кислотные – сульфиды неметаллических элементов. Различие в химической природе проявляется в реакциях гидролиза, комплексообразования

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaHS + NaOH$$

$$SiS_2 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 2H_2S\uparrow$$

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

$$Na_2S + CS_2 = Na_2[CS_3];$$

Na_2S - основной сульфид; Al_2S_3 - амфотерный сульфид; SiS_2 и CS_2 - кислотные сульфиды. Гидролиз Al_2S_3 и SiS_2 протекает необратимо.

Сульфиды имеют характерную окраску, например, CuS, NiS, PbS - черные, MnS - телесного цвета, ZnS - белый. Различие в окраске и растворимости сульфидов в разных средах используют в аналитической практике для обнаружения и разделения катионов.

Сульфид водорода H_2S может быть получен при непосредственном взаимодействии простых веществ. Его молекула имеет угловую форму и поэтому полярна. Так как межмолекулярное взаимодействие H_2S значительно слабее, чем молекул H_2O, сероводород в обычных условиях – газ ($T_{пл}$ = 187,4 К, $T_{кип}$ = 212,2 К). Собственная ионизация H_2S в жидком состоянии ничтожно мала

$$2H_2S \leftrightarrow H_3S^+ + HS^-,\ K_S = 3\cdot10^{-33}$$

(для сравнения, ионное произведение воды равно $K_B = 10^{-14}$).

Водный раствор H_2S - слабая кислота ($K_{K1} = 10^{-7}$), называемая сероводородной. Сероводород имеет неприятный запах и очень ядовит.

Сульфиды как производные низшей степени окисления серы проявляют восстановительные свойства. В зависимости от условий проведения реакции и силы окислителя продуктами окисления могут быть S, SO_2 и H_2SO_4

$$2K\overset{+7}{M}nO_4 + 5H_2\overset{-2}{S} + 3H_2SO_4 = 2\overset{+2}{M}nSO_4 + 5\overset{0}{S} + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$H_2\overset{-2}{S} + 4\overset{0}{B}r_2 + 4H_2O = H_2\overset{+6}{S}O_4 + 8H\overset{-1}{B}r$$

Стремление серы к образованию гомоцепей ($E_{S\text{-}S}$ = 226 кДж) проявляется в существовании многочисленных персульфидов (полисульфидов) типа $\overset{+1}{M}_2S_n$, которые получаются при взаимодействии серы с концентрированными растворами основного сульфида

$$Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n.$$

При вливании раствора персульфида в избыток раствора HCl образуется смесь персульфидов водорода (сульфанов) типа H_2S_n (где $n = 2-23$). Это желтые маслянистые жидкости. По мере увеличения содержания серы окраска персульфидов меняется от желтой $\left(S_2^{2-}\right)$ до красной $\left(S_9^{2-}\right)$. Персульфиды подобно пероксидам проявляют восстановительные и окислительные свойства, а также диспропорционируют

$$Na_2\overset{-1}{S}_2 + \overset{+2}{S}n\overset{-2}{S} = \overset{+4}{S}n\overset{-2}{S}_2 + Na_2\overset{-2}{S}$$

$$4\overset{+2}{F}e\overset{-1}{S}_2 + 11\overset{0}{O}_2 = 2\overset{+3}{F}e_2\overset{-2}{O}_3 + 8\overset{+4}{S}\overset{-2}{O}_2$$

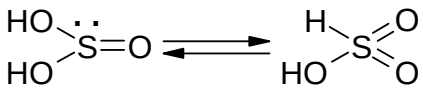
$$Na_2\overset{-1}{S}_2 = Na_2\overset{-2}{S} + \overset{0}{S}.$$

С кислородом сера образует несколько бинарных соединений, но практическое значение имеют два – оксид серы (IV) и оксид серы (VI).

Оксид серы (IV) SO_2 получают сжиганием элементарной серы или обжигом пирита FeS_2. В лабораторных условиях небольшие количества SO_2 удобно получать по реакции

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Оксид серы SO_2 - удушливый бесцветный газ. Ядовит. Хорошо растворяется в воде и при этом образуется сернистая кислота H_2SO_3, которая существует в двух таутомерных формах



Сернистая кислота H_2SO_3 - кислота средней силы (K_{K1} = $2\cdot10^{-2}$; K_{K2} = $6\cdot10^{-8}$) и существует только в растворе. Соли сернистой кислоты – сульфиты. Так как степень окисления +4 не является стабильной для серы, H_2SO_3 и сульфиты проявляют прежде всего восстановительные свойства. Даже твердые сульфиты при хранении медленно окисляются до сульфатов

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4.$$

Однако с сильными восстановителями производные серы (IV) проявляют окислительные свойства

$$\overset{+4}{S}O_2 + 2H_2\overset{-2}{S} = 3\overset{0}{S} + 2H_2O.$$

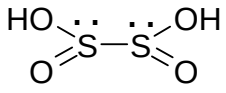
При нагревании сульфиты диспропорционируют

$$4Na_2SO_3 \rightarrow Na_2S + 3Na_2SO_4.$$

При восстановлении сульфитов в кислой среде цинком образуются соли дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$

$$2NaHSO_3 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_4 + 2H_2O.$$

Из полученного раствора можно выделить дитионит натрия $Na_2S_2O_4$. Это один из наиболее сильных восстановителей. Раствор дитионита активно поглощает кислород. При окислении дитионита образуется сульфит или сульфат. Дитионистая кислота $H_2S_2O_4$ - неустойчивая двухосновная кислота (K_{K1} = $5\cdot10^{-1}$, K_{K2} = $4\cdot10^{-3}$)

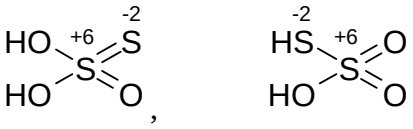


При нагревании раствора Na_2SO_3 с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3,$$

который из раствора выделяется в виде $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ - соль тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$, ей отвечают структурные формулы



Это сильная кислота (K_{K2} = $2\cdot10^{-2}$); при комнатной температуре она неустойчива и разлагается на H_2O, SO_2 и S. Поэтому при подкислении раствора $Na_2S_2O_3$ происходит реакция

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O.$$

Тиосульфат натрия – сильный восстановитель

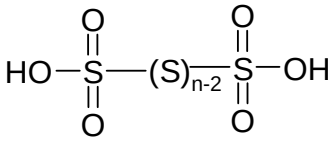
$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 6HCl + 2NaCl$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = NaI + \underset{\substack{\textit{тетратионат}\\ \textit{натрия}}}{Na_2S_4O_6}$$

Последняя реакция протекает строго количественно и используется в титриметрическом анализе – иодометрии.

Тетратионат натрия (сульфандисульфонат натрия) $Na_2S_4O_6$ является солью тетратионовой кислоты – одной из политионовых кислот, общая формула которых $H_2S_nO_6$ ($n > 2$).

Эти кислоты имеют строение



и называются также сульфандисульфоновыми кислотами ($n = 3-18$). Существуют в растворе, сильные кислоты. Наиболее устойчивы $H_2S_4O_6$ и $H_2S_5O_6$, но при слабом нагревании разлагаются

$$H_2S_nO_6(p) \rightarrow (n-2)S\downarrow + SO_2 + H_2SO_4 \text{ (выше 293 К).}$$

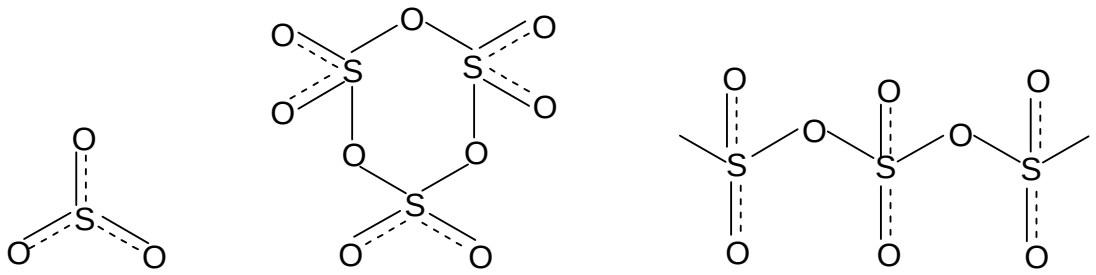
Политионаты (сульфандисульфонаты) также при нагревании разлагаются

$$K_2S_nO_6 = K_2SO_4 + SO_2 + (n-2)S$$

Оксид серы (VI) SO_3 получают каталитическим окислением SO_2 кислородом воздуха при ~ 773 К (~ 500 °С)

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5} 2SO_3.$$

Оксид серы (VI) SO_3 - летучая жидкость ($T_{кип}$ = 317,8 К или 44,8 °С). Так как для серы характерно координационное число 4 (sp^3-гибридизация), молекула SO_3 существует только в газовой фазе. При охлаждении молекулы полимеризуются в кольцеобразные или открытые зигзагообразные цепи



В жидком состоянии оксид серы (VI) представлен тримерами $(SO_3)_3$, а в твердом состоянии – гетероцепными полимерными структурами $(SO_3)_\infty$.

При растворении SO_3 в воде образуется серная кислота

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Безводная серная кислота (моногидрат) – маслянистая жидкость без запаха и цвета. В водном растворе – сильная двухосновная кислота. Концентрированная серная кислота – сильный окислитель. В зависимости от силы восстановителя она может быть восстановлена до SO_2, S или H_2S

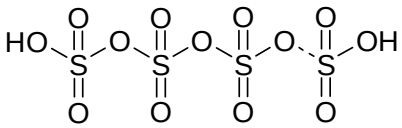
$$Cu + 2H_2SO_4(конц) = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4(конц) = ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

$$2H_2SO_4(конц) + 4H_2 \leftrightarrow S(т) + SO_2\uparrow + 6H_2O$$

Холодная концентрированная серная кислота пассивирует железо, поэтому ее перевозят в стальных цистернах.

Концентрированная серная кислота способна присоединять большое количество SO_3 с образованием олеума, состав которого можно выразить формулой $H_2SO_4 \cdot xSO_3$. При $x = 1$ образуется дисерная (пиросерная) кислота $H_2S_2O_7$, при $x = 2$ - трисерная кислота и т.д. В общем виде структурную формулу полисерной кислоты можно представить в следующем виде



$$H_2SO_4 \cdot xSO_3$$

При разбавлении олеума водой связи $S-O-S$ разрываются и полисерные кислоты превращаются в серную.

Известно много солей H_2SO_4 - сульфатов. Активные металлы образуют также гидросульфаты, содержащие ион HSO_4^-. Сульфаты железа, цинка и меди, содержащие кристаллизационную воду, называют еще купоросами, а соли типа $\overset{+1}{Э_I}\overset{+3}{Э_{II}}(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ ($Э_I - Na, K, Rb, Cs, NH_4$ и Tl; $Э_{II} - Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Ga$) называют квасцами. Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Малорастворимы $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$.

Тетраэдрические σ-связи серы (VI) возникают также при взаимодействии SO_3 с газообразными HF и HCl:

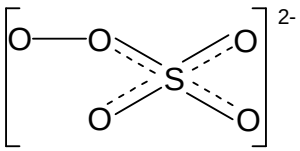
$$HF + SO_3 = H[SO_3F]$$

$$HCl + SO_3 = H[SO_3Cl]$$

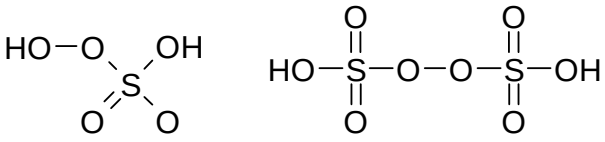
Триоксофторосульфат водорода $H[SO_3F]$ (фторсульфоновая кислота) и триоксохлоросульфат водорода (хлорсульфоновая кислота) $H[SO_3Cl]$ - жидкости, их водные растворы – сильные кислоты; $H[SO_3F]$ в водном растворе гидролизуется медленно, а $H[SO_3Cl]$ - очень энергично. По силе кислоты можно расположить в ряд

$$H_2SO_4 < H[SO_3Cl] < H[SO_3F].$$

Одним из лигандов в сульфат (VI)-ионе может быть пероксид-радикал O_2^{2-}



Известны пероксотриоксосульфат водорода (пероксосерная кислота, или кислота Каро) и пероксодисульфат водорода (пероксодисерная или надсерная кислота), имеющие строение



Вещества H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ - кристаллические, легко разлагающиеся на H_2SO_4 и O_2. Водой разлагаются с образованием H_2O_2

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2O_2 + H_2SO_4$$

Пероксосерные кислоты и их соли – персульфаты – являются сильнейшими окислителями

$$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = 2SO_4^{2-}, \quad \varphi_{298}^0 = +2,01 \text{ В}$$

Они используются при проведении химических анализов и синтезов.

Отношение серы к галогенам определяется в первую очередь значением их электроотрицательности (ЭО), хотя некоторую роль играют и размеры атомов. У иода ЭО такая же, как и у серы (2,6), а радиус в ~1,3 раза больше, поэтому иод не образует соединений с серой. Для брома известен только S_2Br_2, а для хлора - SCl_2, S_2Cl_2, SCl_4. Хлорид серы (IV) неустойчив и уже при комнатной температуре распадается на низшие хлориды и хлор. Хлорид серы (II) так же нестоек и распадается медленно с образованием S_2Cl_2 и хлора. Устойчивость моногалогенидов S_2X_2 уменьшается от фтора к брому. Наибольшее число соединений с серой образует фтор. Прямое фторирование серы приводит к образованию SF_6 с примесями S_2F_{10} и SF_4. Фторид серы (VI) SF_6 - газ, очень устойчивый к химическим воздействиям. Структура молекулы октаэдрическая (sp^3d^2-гибридизация серы) и поэтому она неполярна. На гексафторид SF_6 не действуют ни вода, ни щелочи, ни кислоты, несмотря на то, что реакцию

$$SF_6(г) + H_2O(г) = SO_3(г) + 6HF(г)$$

характеризует отрицательное значение энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0 = -460$ кДж). Низкая химическая активность SF_6 объясняется кинетическими факторами, обусловленными валентным и координационным насыщением атома серы и высокой энергией ионизации молекулы (19,3 эВ). Гексафторид SF_6 – диэлектрик и используется в качестве газообразного диэлектрика в генераторах высокого напряжения и других электрических приборах.

Кроме галогенидов для серы известны оксогалогениды SOX_2 и SO_2X_2, а также отвечающие им анионы $[SO_2X]^-$ и $[SO_3X]^-$. Молекула SOX_2 относится к типу AB_3E, а SO_2X_2 - к типу AB_4, что соответствует

sp^3-гибридному состоянию атома серы в обоих случаях. Геометрическая же форма молекул разная: SOX_2 имеет форму тригональной пирамиды, а SO_2X_2 - искаженного тетраэдра. Оксодихлорид серы $SOCl_2$ (хлористый тионил) - бесцветная жидкость с резким запахом, применяется при химических синтезах. Диоксофторид серы (VI) SO_2F_2 - газ, который разлагается только раствором щелочи, а диоксохлорид серы (VI) SO_2Cl_2 (хлористый сульфурил) – резко пахнущая бесцветная жидкость вследствие гидролиза дымит на воздухе. Горячей водой SO_2Cl_2 разлагается с образованием серной кислоты, а $SOCl_2$ бурно реагирует с водой с образованием сернистой кислоты

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

$$SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl\,.$$

Таким образом, галогениды и оксогалогениды серы по своей природе являются кислотными.

Соединения $SOCl_2$ и SO_2Cl_2 получают с помощью реакций

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Селен, теллур и полоний являются полными электронными аналогами и образуют подгруппу селена.

При переходе от типических элементов к элементам подгруппы селена с возрастанием атомных радиусов, уменьшением энергий ионизации и ЭО усиливается металличность. Поэтому от кислорода к полонию закономерно снижается окислительная и возрастает восстановительная активность. В положительных степенях, наоборот, в группе сверху вниз растет окислительная активность. Так, производным серы (IV) более характерны свойства восстановителей, а соединениям *Se* (IV) и *Te* (IV) – свойства окислителей. С увеличением размеров атомов и усложнением электронной структуры растет координационное число.

При высшей степени окисления в ряду $S - Se - Te - Po$ отчетливо проявляется вторичная периодичность в изменении свойств соединений (см. введение – табл. 1).

Селен и теллур – рассеянные, а полоний – редкий элемент. Собственные минералы селена и теллура встречаются редко. Они чаще всего сопутствуют самородной сере и в виде селенидов и теллуридов присутству-

ют в сульфидных рудах. Полоний является продуктом радиоактивного распада урана.

Подобно сере в виде простых веществ селен и теллур могут находиться в разных модификациях. Наиболее устойчивы гексагональные модификации: селен – темно-серый с коричневым отливом, теллур – блестящее серебристо-серое хрупкое вещество с металлическим блеском. Полоний – мягкий металл серебристо-белого цвета, по физическим свойствам напоминающий висмут и свинец.

В ряду $O - S - Se - Te - Po$ структурные изменения и ослабление ковалентной связи $Э - Э$ приводят к изменению физических свойств: кислород и сера – диэлектрики, селен и теллур - полупроводники, полоний – металл.

По химическому поведению селен, как и сера, – типичный неметалл, а у теллура уже появляются некоторые признаки металла, например, его галогениды TeX_2 и TeX_4 имеют солеобразный характер.

Селен, теллур и полоний взаимодействуют с кислородом, галогенами и другими окислителями, переходя в состояние окисления +4 и +6 (селен и теллур). С водой они не взаимодействуют при $T \leq 373$ К (100 °С). Селен и теллур реагируют только с кислотами-окислителями

$$Se + 4HNO_3(конц) = H_2SeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

$$2Te + 8HNO_3(конц) = 2TeO_2 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O\,.$$

Полоний реагирует с кислотами как типичный металл:

$$Po + 6HCl(конц) = H_2\left[PoCl_6\right] + 2H_2\uparrow$$

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

При кипячении в щелочных растворах Se и Te, подобно S, диспропорционируют

$$3\overset{0}{Э} + 6KOH = K_2\overset{+4}{Э}O_3 + 2K_2\overset{-2}{Э} + 3H_2O$$

Получают селен и теллур из отходов производства серной кислоты и анодного шлама процесса рафинирования цветных металлов. Полоний образуется в атомных реакторах.

Отрицательная степень окисления (–2) у селена, теллура и полония проявляется в селенидах, теллуридах и полонидах – соединениях с менее электроотрицательными, чем они сами, элементами. По методам получения, структуре, растворимости и химическим свойствам селениды и теллуриды аналогичны сульфидам. Среди них имеются основные

(K_2Se, K_2Te) и кислотные (CSe_2, CTe_2) соединения, гидролиз которых протекает подобно гидролизу сульфидов

$$K_2Se + H_2O \leftrightarrow KHSe + KOH$$

$$CSe_2 + 3H_2O = H_2CO_3 + 2H_2Se\,.$$

Реакции между селенидами и тем более между теллуридами разной химической природы не характерны вследствие больших размеров и низкой электроотрицательности атомов селена и теллура.

В связи с усилением металлических признаков в ряду $O - S - Se - Te - Po$ возрастает склонность к образованию соединений типа металлидов. Большая группа селенидов и теллуридов – полупроводники.

Селенид водорода H_2Se и **теллурид водорода** H_2Te в обычных условиях – газы с очень неприятным запахом, по структуре и свойствам напоминают H_2S. В ряду $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ по мере увеличения длины связи *Н – Э*, уменьшения ее энергии и угла между связями <*НЭН* устойчивость молекул падает (табл. 5.2). Соединения H_2Se и H_2Te в отличие от H_2O и H_2S являются эндотермическими. Получают их обычно в процессе гидролиза селенидов и теллуридов.

Таблица 5.2

Некоторые характеристики водородных соединений элементов VIA группы

Параметр	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
$l_{Э–H}$, нм	0,096	0,133	0,146	0,169
$E_{Э–H}$, кДж/моль	463	347	276	238
<*НЭН*	104,5°	92,2°	91,0°	90°
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	–285,8	–21,0	+33,0	+99,7
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	–237,2	–33,8	+19,7	+85,2
K_{K1} (в водном р-ре)	$1{,}8\cdot10^{-16}$	$1\cdot10^{-7}$	$1{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$

Растворы в воде H_2Se и H_2Te - слабые кислоты (селеноводородная и теллуроводородная). В ряду $H_2O - H_2S - H_2Se - H_2Te$ сила кислот возрастает (см. табл. 5.2), что связано с уменьшением энергии связи *Э – Н*.

Селенид водорода и его производные ядовиты.

При нагревании *Se* и *Te* с кислородом образуются **оксид селена** (IV) и **оксид теллура** (IV). Это кристаллические вещества. В ряду $SO_2 - SeO_2 - TeO_2 - PoO_2$ кислотный характер оксидов ослабевает. Это проявляется, например, в значительном уменьшении растворимости в воде

при переходе от SO_2 к TeO_2. Если SeO_2 является кислотным оксидом и в воде растворяется с образованием H_2SeO_3

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3,$$

то TeO_2 амфотерен, в воде не растворяется, но может растворяться в растворах щелочей и кислот с образованием солей и оксосолей

$$TeO_2 + 2KOH = \underset{\textit{теллурит калия}}{K_2TeO_3} + H_2O$$

$$2TeO_2 + H_2SO_4(\textit{конц}) = \underset{\substack{\textit{триоксосульфат}\\ \textit{теллура}\ (\mathrm{IV})}}{Te_2(SO_4)O_3} + H_2O$$

Оксид полония (IV) со щелочами реагирует только при сплавлении, а с кислотами взаимодействует как основной оксид

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

В отличие от H_2SO_3 триоксоселенат (IV) водорода H_2SeO_3 выделен в свободном состоянии. Это – твердое вещество, которое легко теряет воду (при 343 К или 70 °С) и превращается в SeO_2.

Триоксотеллурат (IV) водорода H_2TeO_3 склонен к полимеризации и поэтому представляет собой вещество переменного состава $TeO_2 \cdot xH_2O$, которое не растворяется в воде.

В ряду $H_2SO_3 - H_2SeO_3 - H_2TeO_3$ сила кислот уменьшается (K_{K1} соответственно равны $2\cdot10^{-2}$, $2\cdot10^{-3}$ и $3\cdot10^{-6}$).

Производные $ЭO_3^{2-}$ называются селенитами, теллуритами и полонитами. Для производных Se(IV) и Te(IV) окислительные свойства более характерны, чем восстановительные, поэтому легко протекают реакции

$$H_2\overset{+4}{Э}O_3 + 2H_2\overset{+4}{S}O_3 = 2H_2\overset{+6}{S}O_4 + \overset{0}{Э}\downarrow + H_2O,$$

в результате которых образуются красный и черный осадки селена и теллура.

При действии сильных окислителей производные Se(IV) и Te(IV) могут быть переведены в производные Se(VI) и Te(VI)

$$5H_2\overset{+4}{Se}O_3 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 = 5H_2\overset{+6}{Se}O_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$5H_2\overset{+4}{Te}O_3 + 6HNO_3 + 7H_2O + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 = 5H_6\overset{+6}{Te}O_6 + 2\overset{+2}{Mn}(NO_3)_2 + 2KNO_3$$

Селеновая кислота существует в форме мета-кислоты H_2SeO_4, а **теллуровая** – в виде орто-кислоты H_6TeO_6. Обе кислоты – белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. По силе селеновая кислота близка к серной, а теллуровая – слабая. По окислительной активности они превосходят серную кислоту

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SeO_3 + H_2O\,,\ \varphi^0_{298} = 1{,}15B$$

$$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2\bar{e} = TeO_2 + 4H_2O\,,\ \varphi^0_{298} = 1{,}02B$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O\,,\ \varphi^0_{298} = 0{,}17B\,.$$

Поэтому H_2SeO_4 и H_6TeO_6 в отличие от серной могут окислить HCl до хлора

$$H_2SeO_4 + 2HCl = Cl_2 + H_2SeO_3 + H_2O\,.$$

В селеновой кислоте растворяется золото

$$2Au + 6H_2SeO_4 = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O\,.$$

Смесь концентрированной H_2SeO_4 и HCl подобно царской водке растворяет даже платину

$$Pt + 2H_2SeO_4(конц) + 4HCl(конц) = PtCl_4 + 2SeO_2 + 4H_2O\,.$$

Оксид селена (VI) получают при взаимодействии селената и оксида серы (VI)

$$K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$$

Оксид селена (VI) SeO_3 - белого цвета, известен в стекловидной и асбестовидной модификации (как и SO_3). С водой взаимодействует энергично, образуя селеновую кислоту, сильный окислитель.

При нагревании ортотеллуровой кислоты образуется оксид теллура (VI)

$$H_6TeO_6 = 3H_2O + TeO_3$$

Оксид теллура (VI) TeO_3 - серый (кристаллический) или ярко-желтый (аморфный). Кислотные свойства выражены слабо, плохо реагирует с холодной водой, разбавленными кислотами и щелочами, слабый окислитель. С концентрированной HCl взаимодействует при кипячении

$$TeO_3 + 2HCl(конц) = H_2TeO_3 \downarrow + Cl_2 \uparrow$$

р-Элементы VIA группы и их соединения широко используются на практике.

Более половины получаемого кислорода расходуется в черной металлургии для интенсификации выплавки чугуна и стали. В смеси с ацетиленом кислород используют для сварки и резки металлов. Кислород используется в ракетных двигателях. Пероксид водорода используется в качестве окислителя (отбеливание тканей, дезинфекция и т.д.). Озон используют для обеззараживания питьевой воды и в органическом синтезе.

Элементарную серу применяют для получения серной кислоты, вулканизации каучука и других целей.

Серная кислота используется в производстве фосфорных удобрений, для очистки нефтепродуктов, в органическом синтезе, гидрометаллургии и других областях техники.

Сульфат натрия используется при получении стекла. Многие другие соединения серы прочно вошли в химическую практику.

Из 150 важнейших химических продуктов 88 требуют применения серы или ее соединений.

Селен используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Многие селениды и теллуриды – полупроводники, применяемые в термоэлементах, солнечных батареях, фотосопротивлениях и др.

Соединения SeO_2 и $SeOCl_2$ используются в органических синтезах. Добавление селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.

Вопросы для самоконтроля

1. Используя табл. 5.1, дайте ответ на вопросы:

   а) как изменяются в ряду $O - S - Se - Te - Po$:

   - радиусы атомов и условных ионов;
   - энергии ионизации;
   - металлические и неметаллические свойства?

   б) какие факторы определяют наблюдаемый характер изменения свойств элементов?

2. В чем сходство и различие электронного строения атомов элементов VIA группы?

3. Какая степень окисления является наиболее стабильной для халькогенов?

4. Сравните характерность водородных и кислородных соединений для элементов VIA и VA групп.

5. Какими свойствами обладает кислород и почему?

6. Какими свойствами обладает озон и почему?

7. Охарактеризуйте наиболее типичные соединения кислорода. Сравните их свойства.

8. Какими свойствами обладает вода? В чем причина аномальности ее свойств?

9. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства воды.

10. Какими свойствами обладают пероксиды, надпероксиды и озониды? Сравните их свойства и укажите причины сходства и различия.

11. Укажите источники загрязнения атмосферы. Какие изменения они вызывают в ней?

12. Укажите источники загрязнения гидросферы и происходящие изменения в ней?

13. Какие меры можно предложить для предотвращения загрязнения атмосферы?

14. Каким образом можно уменьшить количество загрязненных сточных вод?

15. Что включает современная система очистки сточных вод?

16. В чем состоит отличие химии серы от химии кислорода? Укажите главные отличительные особенности.

17. Какими физическими и химическими свойствами обладает сера? Как изменяются свойства серы при нагревании?

18. Как изменяется химическая природа сульфидов в пределах периода?

19. Какими свойствами обладает H_2S? Сравните свойства водородных соединений элементов VIA группы.

20. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства сероводорода и сульфидов.

21. Какими свойствами обладает оксид серы (IV)?

22. Какими свойствами обладают H_2SO_3 и сульфиты?

23. Какими свойствами обладают тиосерная кислота и тиосульфаты?

24. Какими свойствами обладает оксид серы (VI)?

25. Как получают серную кислоту в промышленности? Какими свойствами обладают серная кислота и сульфаты?

26. Какими свойствами обладают пероксосерная и пероксодисерная кислота и их соли?

27. Какие соединения с галогенами может образовать сера? Сравните их свойства.

28. Какие оксогалогениды может образовать сера? Какими свойствами они обладают? Укажите способы их получения.

29. Дайте общую характеристику элементов подгруппы селена.

30. Сравните физические и химические свойства элементов подгруппы селена.

31. Какие кислородные соединения наиболее типичны для элементов подгруппы селена?

32. Как изменяются кислотно-основные свойства соединений в ряду $O - S - Se - Te - Po$?

33. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений в ряду $S - Se - Te - Po$?

34. Сравните по свойствам кислоты $H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6$. В чем их сходство и различие?

35. Где применяются $O,\ S,\ Se,\ Te,\ Po$ и их соединения?

ТЕМА 6

Водород

Краткое содержание:

1) место водорода в периодической системе Д.И. Менделеева;
2) общая характеристика физических и химических свойств водорода;
3) гидриды, их классификация, способы получения, свойства;
4) общая характеристика водородных соединений неметаллов;
5) лабораторные и промышленные способы получения водорода;
6) применение водорода и его соединений.

Химический элемент водород в периодической системе Д.И. Менделеева располагается под первым номером. Его атом обладает наипростейшим строением. Он состоит всего из двух частиц – протона и электрона, между которыми существуют только силы притяжения. Поэтому только для атома водорода возможно точное решение уравнения Шредингера. Особенность водорода проявляется также в том, что его ион H^+ представляет собой элементарную частицу – протон, размеры которого примерно в 10000 раз меньше размера атома. Поэтому положительно поляризованный атом водорода обладает очень высоким поляризующим действием и это является одним из основных факторов, определяющих химию элемента. Например, с этим связаны способность к образованию водородных связей и ониевых соединений (оксоний, аммоний и т.д.), протолиз, теория кислот и оснований и т.д.

По электронной формуле $1s^1$ водород относится к s-элементам и может быть представлен аналогом элементов IA группы (щелочных металлов). В пользу этого свидетельствуют:

– сходство оптических спектров водорода и щелочных металлов;

– степень окисления (+1);

– наличие оксида водорода H_2O подобно оксидам щелочных металлов Me_2O;

– характерность восстановительных свойств.

Однако электронное строение атома водорода формирует также и серьезные отличительные особенности:

– однозарядный катион H^+ не имеет аналогов;

– у атома водорода отсутствует эффект экранирования валентного электрона;

– электрон атома водорода является кайносимметричным и поэтому прочно связан с ядром $\left(E_{И} = 1320 \text{ кДж/моль}\right)$.

С другой стороны, явно выделяется некоторое сходство водорода с галогенами:

– как и у галогенов, так и у атома водорода не хватает одного электрона для завершения электронного слоя (до электронной конфигурации благородного газа);

– водород может проявлять окислительные свойства;

– водород в соединениях способен проявлять степень окисления (–1);

– у водорода двухатомная молекула H_2;

– в обычных условиях водород – газ (подобно фтору и хлору).

Таким образом, в отличие от других элементов ПСМ у водорода нет истинных элементов-аналогов вследствие исключительности электронного строения атома. Поэтому в ПСМ водород обычно располагают и в первой и в седьмой группах (IA и VIIA группах).

Водород – самый распространенный химический элемент Вселенной. Он составляет основную массу Солнца, звезд и других космических тел. Солнечная энергия, поступающая на Землю, получается в результате термоядерной реакции

$$4{}_1^1H \rightarrow {}_2^4He + 2\beta^+ + 2{,}6 \cdot 10^9 \text{ кДж/моль}.$$

При «сгорании» 1 г протонов выделяется в $2 \cdot 10^7$ раз больше энергии, чем при сгорании 1 г каменного угля. По оценкам ученых, несмотря на расходование водорода на Солнце, оно будет светить не ослабевая еще по меньшей мере тридцать миллиардов лет.

Водород имеет три изотопа: протий ${}_1^1H$, дейтерий ${}_1^2H$ или D и тритий ${}_1^3H$ или T. Протий и дейтерий являются стабильными, а тритий - β-радиоактивен (период полураспада составляет 12,26 года).

Содержание водорода на Земле 3,0 % (мол. доли). Он входит в состав воды, глин, каменного и бурого угля, нефти и т.д., а также во все животные и растительные организмы.

Имея один электрон, водород образует лишь двухатомные молекулы, которые представляют собой пример простейших молекул с ковалентной связью. Вследствие большой прочности и высокой энергии диссоциации распад молекул водорода на атомы происходит в заметной степени лишь при 2773 К (2500 °С), а при 5273 К (5000 °С) молекулярный водород полностью диссоциирует на атомы.

Интересной особенностью молекулярного водорода является существование двух модификаций молекул, отличающихся друг от друга направлением собственного момента вращения протонов. В орто-форме $o-H_2$ оба протона вращаются вокруг своей оси в одинаковых направлениях, а в пара-форме $n-H_2$ протоны вращаются в противоположных направлениях. Обе модификации связаны друг с другом взаимными переходами

$$o-H_2 \leftrightarrow n-H_2$$

При комнатной температуре в равновесной смеси находится 75 % $o-H_2$ и 25 % $n-H_2$. Они различаются по термодинамическим свойствам (теплоемкости, энтропии и т.д.). В химическом отношении поведение обеих модификаций практически одинаково. Орто- и пара-модификации характерны не только для протия, но также для молекул дейтерия и трития.

При нормальных условиях водород представляет собой очень легкий (в 14,32 раза легче воздуха) бесцветный газ без запаха и вкуса. По сравнению с другими газами водород обладает наибольшей теплопроводностью (в 7 раз больше теплопроводности воздуха), трудно сжижается из-за малой поляризуемости молекулы, в твердом состоянии сжимаемость водорода наибольшая по сравнению с другими твердыми телами.

Водород плохо растворяется в воде и еще хуже – в органических растворителях. Хорошо растворим водород во многих твердых металлах (окклюзия). Например, один объем палладия растворяет до 900 объемов водорода. Процесс растворения водорода в металлах является сложным физико-химическим процессом, приводящим к изменению свойств металла.

В результате изменяются, например, механические свойства металла (водородная коррозия). Металл становится хрупким, и это может привести к разрушению металлических конструкций.

Высокая прочность молекул водорода обусловливает высокие энергии активации химических реакций с участием молекулярного водорода. При обычных условиях в газообразном водороде активных молекул немного и молекулярный водород малоактивен. Он способен соединяться лишь с наиболее активными из неметаллов – с фтором и на свету с хлором. Для инициирования реакций молекулярного водорода с другими веществами требуется нагрев или другие способы активации. Часто для использования восстановительных свойств водорода целевую реакцию проводят в момент образования атомарного водорода при электролизе или при взаимодействии металла с кислотой. Химическая активность атомарного водорода значительно выше, чем молекулярного.

Для повышения химической активности молекулярного водорода широко используются различные катализаторы. Определенные перспективы в снижении энергозатрат в химии водорода связываются с явлением спилловера водорода в гетерогенном катализе.

Спилловер (*spill over* – перетекать) – транспорт активных частиц, сорбируемых или образуемых в одной фазе, на другую фазу, которая в данных условиях не сорбирует или не образует данные частицы. Это позволяет проводить процессы при более низких температурах. Например, восстановление WO_3 водородом до W_4O_{11} происходит при 473 К (200 °С). Если же эту реакцию проводить в присутствии платинового катализатора (0,5 % *Pt*, нанесенной на частицы Al_2O_3), то изменение окраски со светло-желтой (WO_3) на синюю (W_4O_{11}) происходит уже при комнатной температуре. Это связано с тем, что атомарный водород, образующийся на платине, мигрирует через Al_2O_3 и при этом переходит в частично ионизированное состояние, а это облегчает передачу электронов на восстановление WO_3. При замене Al_2O_3 на SiO_2 скорость реакции восстановления WO_3 до W_4O_{11} увеличивается в несколько раз.

Окислительная способность у водорода выражена менее ярко, чем восстановительная. Это обусловлено сравнительно небольшим значением сродства к электрону для водорода. В качестве окислителя водород выступает в реакциях со щелочными и щелочно-земельными металлами с образованием их гидридов. В этих соединениях водород формально проявляет отрицательную степень окисления (–1). Однако при рассмотрении энергетики образования иона H^- из молекулярного водорода

$$1/2H_2(г) + \bar{e} = H^-(г),\ \Delta H^0_{298} = 151{,}1\ \text{кДж/моль}$$

видно, что этот процесс эндотермический, поэтому ионный характер проявляют лишь гидриды наиболее активных металлов – щелочных и щелочно-земельных.

К ковалентным относятся гидриды менее электроотрицательных, чем сам водород, неметаллических элементов, например, гидриды состава SiH_4 и B_2H_6. По химической природе гидриды неметаллов являются кислотными соединениями. Различие в химической природе гидридов можно легко установить по их поведению при взаимодействии с водой

$$\underset{\text{основный}}{\overset{-1}{K}\overset{}{H}} + \overset{+1}{H}_2O = KOH + \overset{0}{H_2}\uparrow$$

$$\underset{\text{кислотный}}{SiH_4} + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$$

При этом основные гидриды образуют щелочь, а кислотные – кислоту и реакции протекают полностью и необратимо.

Солеобразные гидриды не только выделяют водород из воды, но и окисляются кислородом воздуха

$$CaH_2 + O_2 = Ca(OH)_2 .$$

О ярко выраженных восстановительных функциях гидрид-иона свидетельствует большая отрицательная величина стандартного электродного потенциала системы $1/2H_2 / H^-$ ($\varphi^0_{298} = -2,23$ В).

Наряду с солеподобными и ковалентными гидридами водород образует металлоподобные гидриды, которые обладают собственным металлохимическим строением и свойствами, типичными для металлов: металлическим блеском, значительной твердостью. Многие из них являются жаропрочными и коррозионностойкими веществами.

В большинстве случаев металлоподобные гидриды являются нестехиометрическими соединениями, образованными водородом с d-элементами. Химическая связь в таких соединениях полярная ковалентная, и если в гидриде MeH_X число валентных электронов больше X, то избыток электронов определяет металлические свойства вещества. Эти электроны могут свободно перемещаться в кристаллической решетке и обеспечивать электрическую проводимость, теплопроводность и т.д.

Существуют также полимерные гидриды в виде сложных структур с цепями и полиэдрами, например, полимерный гидрид алюминия $(AlH_3)_n$.

С более электроотрицательными элементами водород образует соединения со степенью окисления +1. Это ковалентные соединения, свойства которых сильно зависят от природы электроотрицательного элемента. В частности, для соединений, содержащих связь $F – H$, $O – H$, $N – H$, очень характерна водородная связь. Поэтому HF и H_2O в обычных условиях – жидкости.

Степень и характер кислотно-основной ионизации в системе из двух соединений водорода (I) зависят от их донорно-акцепторных свойств и характеризуются сродством к протону. Например, в ряду $HF – H_2O – NH_3$ сродство к протону возрастает, поэтому возрастает сила кислот. Если в воде HCN - очень слабая кислота, то в жидком аммиаке она ионизируется почти так, как HNO_3 в воде.

Вследствие высокой поляризующей способности протон в растворах и других конденсированных фазах не может существовать в свободном со-

стоянии и поэтому образует ассоциаты с растворителем (сольваты). В случае воды протон с ее молекулами образует несколько ионов, простейшим из которых является ион гидроксония (оксония) H_3O^+. Аммиак и HF с водой образуют ионы NH_4^+ и H_2F^+. Энтальпия образования аммония равна (–862,5), оксония (–692,8), а фторония (–550,5) кДж/моль.

Таким образом, устойчивость ионов закономерно увеличивается в ряду $H_2F^+ - H_3O^+ - NH_4^+$ по мере уменьшения числа неподеленных электронных пар.

Водород получают, главным образом, из природного метана. Конверсионный метод получения водорода основан на каталитических реакциях взаимодействия водяного пара и кислорода с метаном

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{} CO + 3H_2 \ (1073\ \text{К})$$

$$CO + H_2O \xrightarrow[Fe]{} CO_2 + H_2 \ (823\ \text{К})$$

$$3CH_4 + O_2 + H_2O \xrightarrow[Ni]{} 3CO + 7H_2 \ (1123\ \text{К})$$

Важным способом получения водорода является выделение его из коксового газа и газов нефтепереработки путем глубокого охлаждения.

При наличии дешевой электроэнергии водород можно получить электролизом воды. Электролитом обычно служит водный раствор щелочи.

Небольшие количества водорода в лаборатории получают в аппарате Киппа действием HCl или H_2SO_4 на цинк.

Транспортируют водород в стальных баллонах. Необходимо помнить, что с кислородом водород образует крайне взрывоопасную смесь (2:1), которую называют «гремучей».

Водород в больших количествах применяется в химической промышленности (синтез NH_3, CH_3OH и других веществ), в пищевой промышленности (производство маргарина), в металлургии для получения железа прямым восстановлением железной руды.

Жидкий водород используется в ракетной технике. Атомарный водород используется в специальных атомно-водородных горелках при обработке тугоплавких металлов.

Тяжелая вода является весьма эффективным замедлителем нейтронов в ядерных реакторах.

В дейтериево-тритиевой смеси проводят управляемую термоядерную реакцию, которая может стать могучим источником энергии на Земле.

Водород очень перспективен в качестве источника энергии, получаемой как при непосредственном его сжигании, так и в топливных элементах.

Вопросы для самоконтроля

1. Что объединяет водород с элементами IA группы?
2. В чем отличительные особенности водорода по отношению к элементам IA группы?
3. В чем сходство водорода с элементами VII группы?
4. Какие изотопы имеются у водорода?
5. Какие модификации молекулярного водорода известны?
6. Какими физическими свойствами обладает водород?
7. Почему атомарный водород химически более активен по сравнению с молекулярным?
8. Сравните растворимость водорода в воде и металлах.
9. Сравните восстановительную и окислительную способность водорода.
10. Как установить различие в химической природе гидридов?
11. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают гидриды?
12. В чем особенность металлоподобных и полимерных гидридов?
13. От чего зависят кислотно-основные свойства соединений водорода (I)?
14. Как изменяется сродство к протону в ряду $HF - H_2O - NH_3$ и почему?
15. Назовите методы получения водорода в промышленности и в лаборатории.
16. Что представляет собой «гремучая смесь»?
17. Назовите области применения водорода.

ТЕМА 7

p-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика галогенов;
2) нахождение в природе галогенов;
3) химическая связь в молекулах;
4) получение, физические и химические свойства галогенов;
5) соединения с водородом, получение, свойства;
6) окислительно-восстановительные и кислотные свойства галогенводородов;
7) соединения галогенов с кислородом;
8) кислородсодержащие кислоты;
9) изменение устойчивости, кислотных и окислительных свойств в ряду кислородных кислот хлора, брома, иода;
10) межгалоидные соединения;
11) применение галогенов и их соединений.

Элементы VIIA группы *F*, *Cl*, *Br*, *I*, *At* имеют групповое название «галогены» (от греч. *hals* – соль и *genes* – рождать), т.е. «солеобразователи». Электронная формула для невозбужденных атомов этих элементов может быть представлена в виде [ ]ns^2np^5. Присоединяя один электрон, атомы галогенов приобретают устойчивую электронную конфигурацию благородного газа ns^2np^6 во внешнем электронном слое с образованием ионов F^-, Cl^-, Br^-, I^-.

В соответствии с электронной конфигурацией атомов (одинаковые структуры внешнего и предвнешнего электронных слоев) бром, иод и астат объединяют в подгруппу брома, а фтор и хлор относят к типическим элементам. Основные характеристики элементов VIIA группы приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Основные константы p-элементов VII группы

Константа	*F*	*Cl*	*Br*	*I*	*At*
1	2	3	4	5	6
Валентные электроны	$2s^2p^5$	$3s^2p^5$	$4s^2p^5$	$5s^2p^5$	$6s^2p^5$
Ковалентный радиус, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	0,144
Радиус иона $Э^-$	0,133	0,181	0,195	0,220	0,23
Условный радиус иона $Э^{7+}$, нм	–	0,026	0,039	0,050	0,062

Окончание табл. 7.1

1	2	3	4	5	6
Сродство к электрону, эВ	3,5	3,6	3,5	3,3	–
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	17,42	12,97	11,81	10,45	9,2
Электроотрицательность (ЭО)	4,0	3,1	2,9	2,6	–
$\varphi^0_{Э^0/Э^-}$, В	2,87	1,36	1,07	0,54	–
E(дисс.) молекулы $Э_2$, кДж·моль$^{-1}$	159,1	242,8	192,6	150,7	–
$T_{пл.}$, К	52,4	172,1	265,8	386,5	–
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$2{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$4\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-6}$	следы

Как видно из табл. 7.1, в ряду $F - Cl - Br - I - At$ радиус атомов увеличивается, а энергия ионизации уменьшается, что свидетельствует об ослаблении неметаллических и усилении металлических свойств элементов.

Если фтор – наиболее ярко выраженный элемент-неметалл, то астат уже проявляет некоторые признаки элемента-металла. Химическая активность галогенов уменьшается от фтора к астату. Значения электронных потенциалов (см. табл. 7.1) свидетельствуют о наиболее сильной окислительной способности в растворах галогенов: фтора, хлора, брома. Иод может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. При этом всегда более электроотрицательный галоген вытесняет электроположительный из его соединений с металлами, что согласуется со значениями электродных потенциалов.

Все галогены, кроме фтора, подвергаются в водных растворах в обычных условиях диспропорционированию. Этот процесс не идет до конца, и его интенсивность уменьшается от хлора к астату.

Все галогены образуют двухатомные ковалентные молекулы, причем наиболее прочной является молекула Cl_2 (см. табл. 7.1).

В соединениях у галогенов встречаются степени окисления от (–1) до (+7), и только фтор имеет одну степень окисления (–1), т.к. является самым электроотрицательным элементом.

Характерной особенностью галогенов является устойчивость двухатомных ковалентных молекул галогенводородов, превращающихся в водных растворах в сильные кислоты, кроме HF, которая является слабой. Так как астат – радиоактивный элемент, сведения о его свойствах ограничены.

В свободном состоянии галогены в природе не встречаются. Основные минералы фтора и хлора:

– фтор содержат флюорит CaF_2, криолит $Na_3[AlF_6]$, фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$;

– хлор содержат галит $NaCl$, сильвин KCl, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сильвинит $KCl \cdot NaCl$.

Содержание брома и иода в земной коре на несколько порядков меньше, чем фтора и хлора. Собственные минералы обоих элементов редки, практического значения не имеют. Бром – постоянный спутник хлора. Получают бром из морской воды, рапы соляных озер и подземных рассолов окислением бромидов хлором с последующей отгонкой брома с водяным паром и воздухом. Иод получают из буровых вод окислением иодидов хлором или нитратом калия.

Первый типический элемент VIIA группы фтор по сравнению с другими элементами этой группы имеет ряд особенностей, которые связаны с наименьшим радиусом атома, наибольшими электродным потенциалом и электроотрицательностью, ограниченными валентными возможностями и единственной степенью окисления (–1) в соединениях. Фтор может проявлять только окислительную способность, т.к. для него неизвестны соединения с положительной степенью окисления.

Фтор образует двухатомные молекулы F_2, порядок связи в которых равен 1. Сравнительно невысокая прочность молекулы фтора является одним из факторов его высокой химической активности.

Он взаимодействует практически со всеми другими простыми веществами, кроме He, Ne, Ar, проявляя свойства сильнейшего окислителя. С кислородом и азотом F_2 в обычных условиях непосредственно не взаимодействует. Реакция с кислородом протекает при низких температурах в электрических разрядах с образованием эндотермических фторидов кислорода. С серой и фосфором фтор взаимодействует даже при температуре жидкого воздуха (83 К)

$$S_{(г)} + 3F_{2(г)} = SF_{6(г)}$$

$$2P_{(т)} + 5F_{2(г)} = 2PF_{5(г)}$$

Фтор окисляет даже некоторые благородные газы

$$Xe_{(г)} + 2F_{2(г)} = XeF_{4(т)}.$$

Наиболее ярко окислительные свойства фтора проявляются при его взаимодействии с водородом и металлами. Реакция между газообразными H_2 и F_2 протекает со взрывом на холоде по механизму цепных реакций с образованием фторида водорода HF. Со щелочными металлами фтор также реагирует со взрывом, а такие вещества, как Al, Zn, Pt, Mg, B, Sb и некоторые другие, в атмосфере фтора воспламеняются

$$2Al_{(т)} + 3F_{2(г)} = 2AlF_{3(т)};\ 2B_{(т)} + 3F_{2(г)} = 2BF_{3(г)}$$

При нагревании фтор окисляет Au до AuF_3, Pt до PtF_6. С другими галогенами фтор образует фториды: ClF_3, ClF_5, BrF_3, IF_5, IF_7 и др.

С водой фтор взаимодействует по-разному

№ пп	Условия (T, К)	Реакция
1	< 273 К (0 °С)	$H_2O_{(т)} + F_{2(г)} = \overset{+1}{H}\ \overset{0}{O}\ \overset{-1}{F}_{(г)} + HF_{(ж)}$
2	273 – 369 К (0 - 90 °С)	$H_2O_{(ж)} + 2F_{2(г)} = \overset{+2}{O}\ \overset{-1}{F}_{2(г)} + 2HF_{(г)}$
3	> 373 К (> 100 °С)	$H_2O_{(г)} + F_{2(г)} = 2HF_{(г)} + 0{,}5O_{2(г)}$

Примечание: HOF - фторооксигенат (O) водорода

Фтор может вступать в реакцию со щелочью и при этом вид продуктов зависит от концентрации щелочи

№ пп	Концентрация KOH	Реакция
1	2 – 5 %	$2KOH_{(р-р)} + 2F_{2(г)} = 2KF_{(р-р)} + \overset{+2}{O}\overset{-1}{F}_{2(г)} + H_2O_{(ж)}$
2	концентрированный	$4KOH_{(р-р)} + 2F_{2(г)} = 4KF_{(р-р)} + O_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$

В атмосфере фтора «горит» SiO_2

$$SiO_{2(т)} + F_{2(г)} = SiF_{4(г)} + O_{2(г)}$$

Хранение и транспортировка фтора возможны только в сосудах из монел-металла (сплав Ni с Fe и Mn), меди или никеля. Получают фтор из фторидов при их разложении или электролизе

$$2CoF_3 \xrightarrow{t} 2CoF_{2(т)} + F_{2(г)}$$

$$2HF_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} H_{2(г)} + F_{2(г)}$$

Фторид водорода – бесцветная легко кипящая жидкость ($T_{пл}$ = 190 К (–83 °С); $T_{кип}$ = 293 К (20 °С)) с резким запахом, сильно дымящая на воздухе. В жидком состоянии фторид водорода ассоциирован за счет водородных связей в $(HF)_n$, где $n > 4$.

Несмотря на значительную ионность молекул *HF*, водный раствор его – плавиковая кислота – представляет собой кислоту средней силы в отличие от других галогенводородных кислот, являющихся сильными кислотами.

Аномальное поведение плавиковой кислоты объясняется большой склонностью полярных молекул HF к ассоциации за счет водородных связей. Энергия водородной связи между молекулами HF больше, чем между молекулами воды, и поэтому возникающая система водородных связей затрудняет гетеролитический распад HF в воде

$$HF + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + F^-, \quad pK = 3{,}2$$

Фторид-ионы F^- участвуют в образовании более сложных частиц вследствие возникновения водородных связей с недиссоциированными молекулами HF. В результате в водных растворах HF образуются устойчивые гидрофторид-анионы, причем простейший из них HF_2^- имеет линейную структуру, а более сложные – зигзагообразное строение

$$F^- + HF \leftrightarrow HF_2^-;\ HF_2^- + HF \leftrightarrow H_2F_3^- \text{ и т.д.}$$

Уменьшение количества свободных молекул HF приводит к увеличению значения $pK_K\ (HF)$ и уменьшению $\left[H_3O^+\right]$ в растворе плавиковой кислоты.

Химические свойства фтороводорода HF во многом зависят от присутствия воды. Безводный фтороводород не действует ни на металлы, ни на их оксиды и гидроксиды, водные же растворы HF можно хранить только в платиновых сосудах или сосудах из фторопласта и полиэтилена.

Специфической особенностью плавиковой кислоты является ее способность химически взаимодействовать с материалами, содержащими диоксид кремния

$$SiO_{2(т)} + 4HF_{(р-р)} = SiF_{4(г)} + 2H_2O_{(ж)}$$

или

$$SiO_{2(т)} + 6HF_{(конц)} = H_2[SiF_6]_{(р-р)} + 2H_2O_{(ж)}$$

Производные HF - фториды – получают, действуя HF на оксиды или гидроксиды, а также синтезом из фтора и соответствующих элементарных веществ. Большинство фторидов малорастворимо в воде. Хорошо растворимы в воде фториды Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Sn^{2+}, Hg^{2+}. Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, обычно сильно гидролизуются. Подобно оксидам фториды можно разделить на основные, амфотерные и кислотные. Например

$$\underbrace{NaF, MgF_2}_{\text{основные}} \qquad \underbrace{AlF_3}_{\text{амфотерный}} \qquad \underbrace{SiF_4, PF_5, SF_6, ClF_5}_{\text{кислотные}}$$

О кислотно-основной природе фторидов можно судить по отношению их к действию воды. Основные фториды подвергаются гидролизу частично, а кислотные обычно разлагаются водой полностью

$$NaF_{(т)} + H_2O_{(ж)} \leftrightarrow HF_{(р-р)} + NaOH_{(р-р)}$$

$$AlF_{3(т)} + 3H_2O_{(пар)} \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3HF_{(г)} \text{ (673 К)}$$

$$PF_{5(г)} + 4H_2O_{(ж)} \rightarrow H_3PO_{4(р-р)} + 5HF_{(г)}$$

Основные фториды с амфотерными и кислотными образуют комплексные соединения

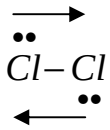
$$3NaF + AlF_3 = Na_3[AlF_6]$$

$$KF + SbF_5 = K[SbF_6]$$

$$2AlF_3 + 3SiF_4 = Al_2[SiF_6]_3$$

При улавливании HF и SiF_4, выделяющихся в больших количествах при переработке апатитов и фосфоритов сернокислотным и азотнокислотным методом, образуется $H_2[SiF_6]$ в виде 20 %-ного водного раствора. В водном растворе $H_2[SiF_6]$ - устойчивая сильная кислота. В отличие от HF она не действует на SiO_2. Кристаллизуется из концентрированных водных растворов при охлаждении в виде бесцветных кристаллов $H_2[SiF_6]\cdot 2H_2O$.

Второй типический элемент VIIA группы – хлор – по сравнению со фтором имеет бóльший размер валентных орбиталей, гораздо меньшее значение энергии ионизации и большее сродство к электрону, обладает бóльшей поляризуемостью атома. Бóльшая прочность молекул Cl_2 по сравнению с молекулами F_2 объясняется дополнительным связыванием атомов хлора по дативному механизму за счет участия 3d-орбиталей



Наличие 3d-орбиталей атома хлора резко увеличивает его валентные возможности. При взаимодействии атомов хлора между собой и с другими элементами хлор проявляет степени окисления –1, 0, +1, +3, +5, +6 и +7. Разнообразие валентных состояний и степеней окисления делает химию хлора во многих отношениях отличной от химии фтора.

Элементы бром, иод и астат образуют подгруппу брома. При низких степенях окисления они проявляют большое сходство с типическими элементами, но при высоких степенях окисления элементы подгруппы брома существенно отличаются от фтора и хлора. Так же как фтор и хлор, бром и его аналоги – неметаллические элементы. Но с увеличением числа заполненных электронных слоев атомов неметаллические признаки элементов в ряду $Br - I - At$ ослабевают. Об этом свидетельствует, например, уменьшение энергии ионизации и сродства к электрону, а у иода и астата проявляются даже некоторые признаки амфотерности.

Фтор, хлор, бром и иод отличаются друг от друга по своему агрегатному состоянию. В обычных условиях фтор – светло-желтый газ с резким специфическим запахом; хлор – желто-зеленый газ, более чем в два раза тяжелее воздуха; бром – тяжелая буровато-коричневая жидкость, затвердевающая при 266 К (–7 °С) и кипящая при 392 К (+59 °С), иод – твердые черно-фиолетового цвета кристаллы, легко возгоняющиеся (сублимирующие) при нагревании.

Растворение в воде хлора, брома и иода сопровождается окислительно-восстановительными реакциями диспропорционирования (дисмутации). В случае Cl_2 и Br_2 устанавливается равновесие

$$X_2 + H_2O \leftrightarrow HXO + H^+ + X^-,\ K_c(X_2)$$

где $X \equiv Cl$ и Br, $K_c(X_2)$ - константы равновесия при 298 К ($K_c(Cl_2) = 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ и $K_c(Br_2) = 5{,}8 \cdot 10^{-9}$).

Так как для I_2 образование HIO термодинамически маловероятно $\left(\Delta_r G^0_{298} = +70 \text{ кДж/моль}\right)$, то полагают, что I_2 в водных растворах образует не HIO, а гидрат иода $I^+ \cdot H_2O$

$$I_2 + H_2O \leftrightarrow I^+ \cdot H_2O + I^-,\ K_C(I_2) = 1{,}2 \cdot 10^{-11} \text{ при 298 К.}$$

Растворы хлора и брома в воде получили название хлорной и бромной воды. При их охлаждении ниже 273 К (0 °С) из растворов кристаллизуются нестехиометрические гидраты $Cl_2 \cdot 5{,}75H_2O$ и $Br_2 \cdot 7{,}67H_2O$, называемые клатратами или соединениями включения. Молекулы Cl_2 и Br_2 занимают полости пустоты кристаллического каркаса, образованного молекулами H_2O.

По механизму диспропорционирования протекают также реакции взаимодействия хлора и брома с растворами щелочей. При этом на ход реакции существенное влияние оказывают температура и концентрация щелочи

$$Cl_2 + 2NaOH_{(холодн)} = NaCl + NaClO + H_2O$$

$$3Cl_2 + 6NaOH = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O \text{ (при кипячении)}$$

$$Br_2 + 2NaOH_{(разб)} = NaBr + NaBrO + H_2O \text{ (273 - 278 К)}$$

$$3Br_2 + 6NaOH_{(конц)} = 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

Так как анион IO^- в водных растворах не обнаружен, то в присутствии OH^--ионов иод немедленно превращается в иодид и триоксоиодат (IO_3^-)

$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$

С азотной кислотой хлор и бром не взаимодействуют, а иод окисляется

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$$

С водородом в обычных условиях хлор, бром, иод не взаимодействуют, но при нагревании и освещении ультрафиолетовым светом смеси H_2 и Cl_2 происходит взаимодействие с воспламенением по типу цепной реакции. С Br_2 водород может взаимодействовать около 873 К (600 °С) со взрывом, а с иодом – только обратимо

$$H_{2(г)} + I_{2(г)} \leftrightarrow 2HI_{(г)}$$

В водных растворах HCl, HBr, HI - сильные кислоты, называемые соответственно соляной, бромоводородной и иодоводородной.

В ряду $HCl - HBr - HI$ сила кислот увеличивается, а также усиливается восстановительная способность

$$HCl_{(конц)} + H_2SO_{4(конц)} \neq \text{ не идет}$$

$$2HBr_{(конц)} + H_2SO_{4(конц)} = Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$14HI_{(конц)} + 2H_2SO_{4(конц)} = 7I_2 + H_2S + S\downarrow + 8H_2O$$

Иодоводородная кислота HI - типичный восстановитель.

Соли соляной, бромоводородной и иодоводородной кислот называются соответственно хлоридами, бромидами и иодидами. В ряду хлорид – бромид – иодид изменение энергии Гиббса их образования из простых веществ происходит немонотонно, например

Соединения	$KCl_{(т)}$	$KBr_{(т)}$	$KI_{(т)}$
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	–408,6	–380,1	–322,8
Соединения	$ZnCl_{2(т)}$	$ZnBr_{2(т)}$	$ZnI_{2(т)}$
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	–369,7	–312,4	–209,4

Устойчивость в ряду хлорид – бромид – иодид заметно понижается, а восстановительная способность, наоборот, повышается. Иодиды – достаточно сильные восстановители.

Хлориды, бромиды и иодиды металлов, так же, как и фториды металлов, по химической природе могут быть основными, амфотерными и кислотными, а взаимодействие между ними приводит к образованию комплексных соединений, например

$$2NaBr + CdBr_2 = Na_2[CdBr_4]$$

$$BeI_2 + HgI_2 = Be[HgI_4]$$

В водных растворах хлориды, бромиды и иодиды щелочных и щелочно-земельных металлов гидролизу не подвергаются. Плохо растворимы в воде хлориды, бромиды и иодиды серебра и ртути, а также бромиды и иодиды меди.

Концентрированные растворы иодидов металлов способны растворять заметное количество иода за счет комплексообразования

$$KI_{(конц)} + I_{2(г)} = K[I(I_2)]$$

В отличие от галогенидов металлов галогениды неметаллов, как правило, – летучие ковалентные соединения. С химической точки зрения все они характеризуются кислотной природой, например

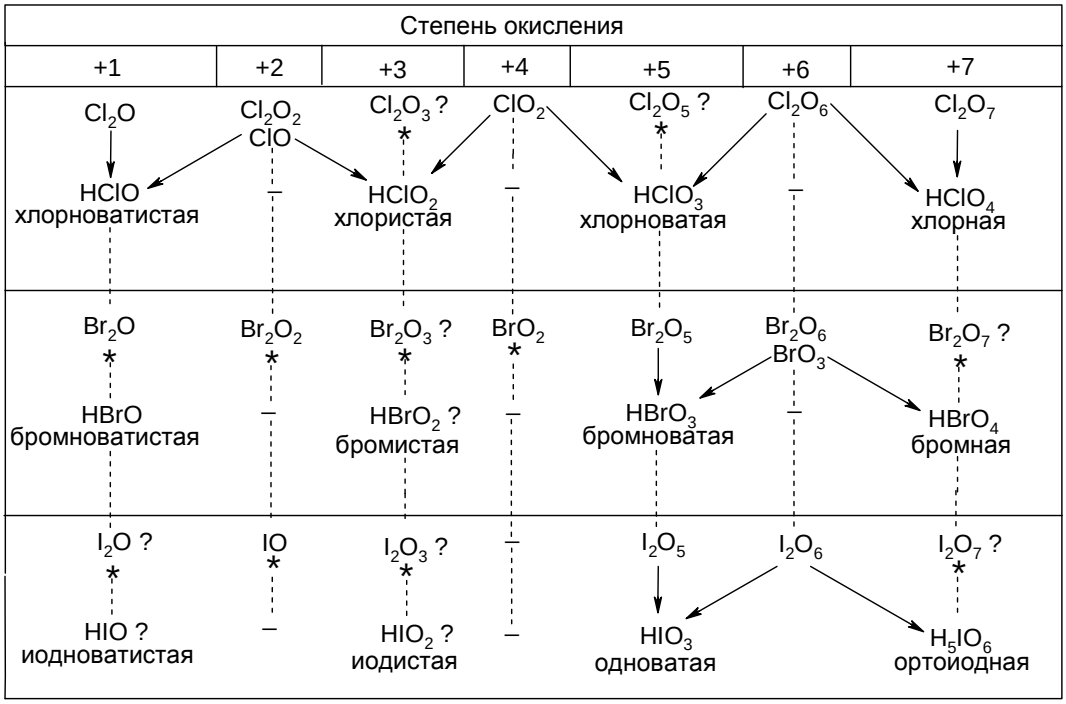
$$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl$$

$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

С увеличением радиуса иона в ряду F^-, Cl^-, Br^-, I^- возрастают их поляризуемость, восстановительная и электронно-донорная способность. Выступая в качестве лигандов в комплексных соединениях, по способности расщеплять d-уровень комплексообразователя эти ионы располагаются в ряд $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

С кислородом галогены непосредственно не взаимодействуют, а озон превращает галогены (Cl_2, Br_2, I_2) в оксиды разного состава в зависимости от условий осуществления реакций. Оксиды хлора, брома и иода (кроме I_2O_5) – эндотермические соединения с изменением $\Delta_f G^0_{298}$ от +80 до +400 кДж/моль. Они легко взрываются, окисляют другие вещества и характеризуются крайней неустойчивостью. К экзотермическим соединениям относится только I_2O_5, который является наиболее устойчивым среди оксидов всех галогенов.

Взаимосвязь между оксидами галогенов и образуемыми ими кислородными кислотами можно продемонстрировать с помощью схемы



Знаки вопроса стоят у соединений, существование которых пока убедительно не доказано. Звездочки означают, что данные оксиды при смешении с водой не дают кислот. Из схемы видно, что оксиды с нечетной степенью окисления образуют одну кислоту, а оксиды с четной степенью окисления – две кислоты, т.к. протекает реакция диспропорционирования. Для галогенов характерны нечетные степени окисления.

При нагревании все оксиды галогенов разлагаются на галоген и O_2.

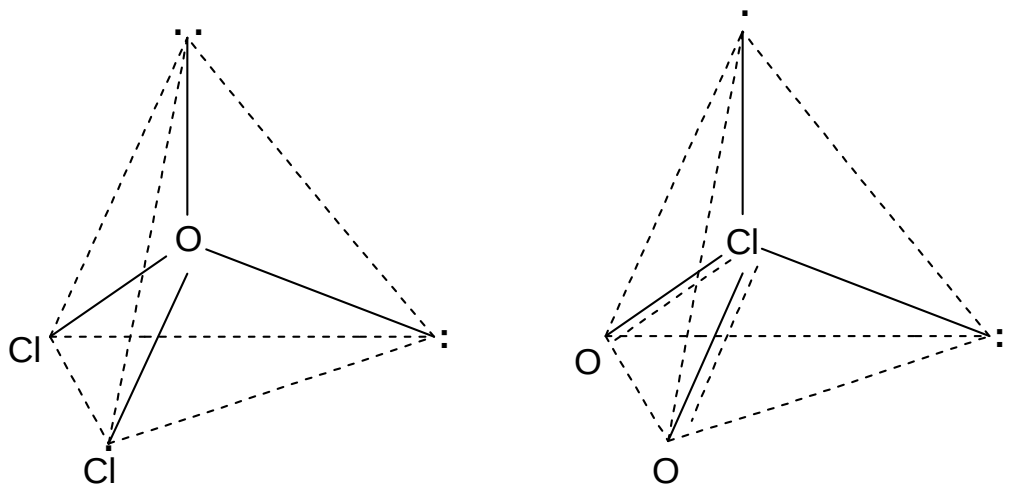
При взаимодействии Cl_2O, Cl_2O_7, Br_2O_5 и I_2O_5 с водными растворами KOH и $Ca(OH)_2$ образуются соли соответствующих кислородных кислот галогенов, например

$$Cl_2O + Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + H_2O$$

или

$$I_2O_5 + 2KOH = 2KIO_3 + H_2O$$

Строение молекул оксидов галогенов может быть объяснено с позиции метода гибридизации атомных орбиталей. Например, молекулы Cl_2O и ClO_2 являются угловыми, что соответствует sp^3-гибридному состоянию атома кислорода в молекуле Cl_2O и атома хлора в молекуле ClO_2



Для получения оксидов галогенов используют различные методы. Например, оксиды хлора и иода можно получить с помощью реакций

$$HIO_{3(т)} \xrightarrow{t} I_2O_{5(т)} + H_2O$$

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 2ClO_2\uparrow + HClO_4 + 3KHSO_4 + H_2O$$

$$2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2\uparrow + 2NaCl$$

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_{6(ж)} + 2O_2$$

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 2Cl_2O_7 + (HPO_3)_4$$

Большинство оксидов галогенов являются очень сильными окислителями. Окислительная способность оксидов определяется характерностью степени окисления галогена. Например, Cl_2O значительно превосходит по окислительной способности Cl_2O_7, т.к. степень окисления +7 для хлора более характерна, чем +1. Жидкий Cl_2O - сильнейший окислитель, а Cl_2O_7 в отличие от других оксидов галогенов обладает низкой химической активностью.

Кислородные кислоты галогенов – соединения состава $H(X)O_n$, где n =1 – 4, а $X \equiv Cl, Br$ или I. Их устойчивость увеличивается с увеличением степени окисления галогена. В индивидуальном состоянии получены HIO_3, $HClO_4$, $H_5IO_6(HIO_4)$.

Остальные кислоты известны только в виде своих водных растворов, причем существование кислот состава HIO, HIO_2 и $HBrO_2$ подвергается сомнению. Установлено, что с уменьшением степени окисления галогена понижается концентрация, при которой кислота начинает разлагаться под внешним воздействием (нагревание, освещение и т.д.).

В водных растворах $HClO$, $HBrO$, $HClO_2$ постепенно разлагаются при хранении, и разложение усиливается с повышением концентрации.

При нагревании водных растворов кислородных кислот протекают реакции диспропорционирования, например

$$3HClO = HClO_3 + 2HCl$$

$$4HClO_3 = 3HClO_4 + HCl$$

Окислительные свойства кислот убывают как с увеличением констант кислотности, так и с увеличением порядкового номера галогена в ПСМ при одной и той же его степени окисления. Наиболее сильным окислительным действием обладают $HClO$, $HClO_2$, $HBrO$, H_5IO_6.

К сильным кислотам относят $HClO_4$, $HClO_3$, $HBrO_4$, $HBrO_3$, HIO_3; к слабым – все остальные.

В ряду кислородных кислот хлора:

$HClO$ - хлорноватистая (соли – гипохлориты),

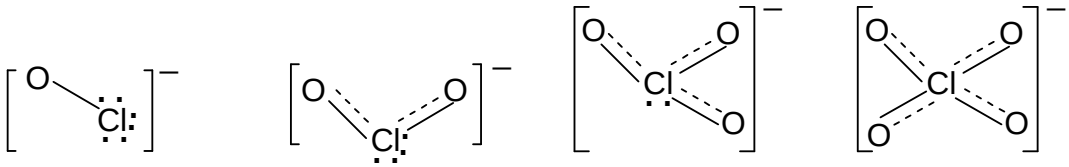
$HClO_2$ - хлористая (соли – хлориты),

$HClO_3$ - хлорноватая (соли – хлораты),

$HClO_4$ - хлорная (соли – перхлораты)

сверху вниз устойчивость и сила кислот повышается, а окислительная способность, наоборот, понижается.

Все это обусловлено особенностями химического строения соответствующих оксоанионов хлора



Центральный атом хлора в этих ионах находится в состоянии sp^3-гибридизации. С уменьшением числа неподеленных электронных пар искаженность тетраэдра уменьшается и ClO_4^- - правильный тетраэдр. В ряду $ClO^- - ClO_2^- - ClO_3^- - ClO_4^-$ возрастает роль π-связывания, вследствие чего закономерно уменьшается длина связи $Cl - O$ и увеличивается прочность связи кислорода с хлором. Стабилизация анионов в этом ряду приводит к уменьшению их окислительной активности. Увеличение силы кислот в рассмотренном выше ряду обусловлено тем, что с ростом числа кислородных атомов и увеличением степени окисления хлора электронные облака смещаются к центральному атому и связь $H - O$ становится все более ионной.

Одна из важнейших и широко используемых кислот $HClO_4$ (хлорная) – весьма подвижная, сильно дымящая на воздухе жидкость. При хранении и нагревании до 365 К кислота сначала окрашивается в коричнево-красный цвет, а затем взрывается

$$4HClO_4 = 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

Водные растворы $HClO_4$ устойчивы при хранении и безопасны в обращении.

Бромноватистая кислота $HBrO$ в свободном состоянии не выделена, существует в растворе с максимальной массовой долей 30 %, слабая кислота и сильный окислитель

$$HBrO + H_2O_2 = H_2O + O_2 \uparrow + HBr$$

Иодноватая кислота HIO_3 - вещество белого цвета, разлагается при нагревании

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O,$$

хорошо растворяется в воде, сильная кислота, обладает окислительной способностью

$$2HIO_{3(конц)} + 10HCl_{(конц)} = I_2 \downarrow + Cl_2 \uparrow + 6H_2O.$$

Иодных кислот известно несколько: ортоиодная H_5IO_6, метаиодная HIO_4 и 14-оксотрииодат (VII) водорода $H_7I_3O_{14}$. Все кислоты образуют бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Их водные растворы на воздухе желтеют и сильно пахнут озоном. В водном растворе HIO_4 и $H_7I_3O_{14}$ быстро превращаются в H_5IO_6, которая является слабой кислотой и может проявлять окислительные свойства

$$H_5IO_6 + 2NO_2 = HIO_3 + 2HNO_3 + H_2O;$$

$$5H_5IO_6 + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5HIO_3 + 2H_2SO_4 + 7H_2O.$$

Получают кислоты разными методами. Например:

$$2Cl_{2(г)} + CaCO_3 + H_2O = 2HClO + CaCl_2 + CO_2\uparrow$$

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4\downarrow$$

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

$$2KClO_{4(т)} + H_2SO_4 = 2HClO_4 + K_2SO_4.$$

Соли всех кислородных кислот галогенов, кроме HIO, более устойчивы, чем соответствующие кислоты, и представляют собой бесцветные кристаллические вещества. Растворимость в воде солей щелочных и щелочно-земельных металлов наименьшая у перхлоратов и периодатов. В водном растворе соли слабых кислот подвергаются гидролизу, например

$$KClO + H_2O \leftrightarrow HClO + KOH.$$

Большинство солей кислородных кислот галогенов разлагаются при температурах ниже температур их плавления. На процесс разложения солей существенное влияние могут оказывать также примеси. Например, чистый $KClO_3$ имеет температуру плавления 643 К и при медленном нагревании разлагается после плавления выше 673 К

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

и частично

$$4KClO_3 = KClO_4 + 3KCl + 4O_2\uparrow.$$

Примеси Cr_2O_3, CuO, MnO_2, Fe_2O_3 и другие резко снижают температуру разложения этой соли, и она разлагается уже при температуре < 673 К без образования $KClO_4$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow.$$

На устойчивость солей влияют радиус и заряд катиона (чем меньше поляризующая активность катиона, тем устойчивее соли). Безводные соли калия, рубидия и цезия более устойчивы к нагреванию, чем, например, лития.

Термическое разложение даже чистых солей не подчиняется какой-либо простой закономерности и зависит от многих факторов (скорость нагрева, влажность, присутствие примесей, дисперсность и т.д.). Например, возможны реакции

$$NaIO_4 = NaI + 2O_2 \uparrow$$

$$5NaIO_4 = Na_5IO_6 + 2I_2 + 7O_2 \uparrow$$

$$2NaIO_4 = 2NaIO_3 + O_2 \uparrow .$$

Промышленное производство наиболее важных солей (*NaClO*, $NaClO_3$ и $NaClO_4$) основано на использовании электрохимических методов. При электролизе водного раствора *NaCl* без диафрагмы у анода образуется *NaClO*

катод (Fe) (–): $2H_2O + 2\overline{e} = H_2 + 2OH^-$

анод (графит) (+): $Cl^- + 2OH^- - 2e = ClO^- + H_2O$

Гипохлорит натрия получают также и другим способом

$$2NaOH_{(р-р)} + Cl_{2(г)} = NaClO_{(р-р)} + NaCl_{(р-р)} + H_2O .$$

При охлаждении раствора до 273 К (0 °С) кристаллизуется менее растворимый в воде *NaClO*.

Пропуская хлор через нагретый раствор гидроксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, можно получить хлораты

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t} KClO_3 + 5KCl + 3H_2O .$$

Перхлораты в лаборатории получают действием $HClO_4$ на металлы, их оксиды, гидроксиды и карбонаты.

Характеризуя окислительно-восстановительные свойства кислородных кислот галогенов и их солей необходимо отметить следующие закономерности:

1) кислоты являются более сильными окислителями, чем их соли, например

$$2H\overset{+1}{Cl}O + Na\overset{+1}{Cl}O = Na\overset{+5}{Cl}O_3 + 2H\overset{-1}{Cl};$$

2) окислительная способность гипохлоритов и гипобромитов обусловлена либо их гидролизом, либо кислой средой, приводящими к образованию $HClO$ и $HBrO$

$$2NaClO + 4HCl = 2Cl_2 \uparrow + 2NaCl + 2H_2O;$$

3) окислительная способность анионов ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^- проявляется только в кислой среде и уменьшается в ряду $ClO_3^- - BrO_3^- - IO_3^-$. В нейтральных водных растворах триоксо- и тетраоксогалогенаты металлов окислителями не являются;

4) кислоты $HClO_4$, $HBrO_4$ и H_5IO_6 окислительной способностью обладают в чистом виде или в концентрированных растворах. Разбавленные водные растворы $HClO_4$ и $HBrO_4$ в обычных условиях теряют окислительную способность.

Взаимодействие галогенов между собой приводит к образованию ряда межгалоидных соединений. Известны следующие из них:

№ пп	Степень окисления более тяжелого галогена			
	+1	+3	+5	+7
1	ClF	ClF_3		
2	BrF	BrF_3	BrF_5	
3	$BrCl$			
4	ICl	ICl_3	IF_5	IF_7
5	IBr			

Физические и химические свойства межгалоидных соединений часто являются промежуточными между свойствами двух галогенов, входящих в их состав. Молекулы этих соединений полярны. Все межгалоидные соединения – очень сильные окислители, они гидролизуются в щелочных растворах с образованием галогенид-иона более легкого галогена и оксианиона более тяжелого галогена, например:

$$BrF_5 + 6KOH = 5KF + KBrO_3 + 3H_2O$$

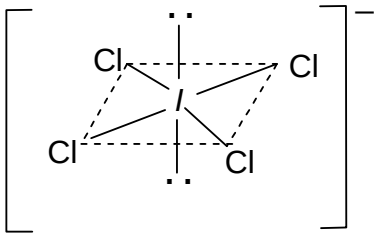
$$BrF_5 + 6OH^- = 5F^- + BrO_3^- + 3H_2O.$$

С галогенидами калия, рубидия и цезия межгалоидные соединения образуют кристаллические вещества – анионгалогенаты, а с некоторыми фторидами металлов и неметаллов в сильнокислых средах – катионгалогены

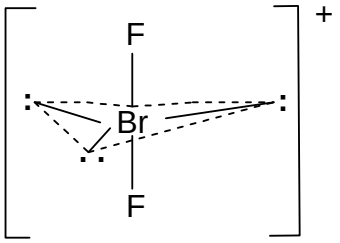
$$CsCl + ICl_3 \leftrightarrow Cs[ICl_4]$$

$$BrF_3 + SbF_5 \leftrightarrow [BrF_2][SbF_6].$$

Анион $[ICl_4]^-$ имеет квадратную плоскую структуру, а атом иода находится в sp^3d^2-гибридном состоянии



Катион $[BrF_2]^+$ имеет линейную структуру, а атом брома находится в sp^3d-гибридном состоянии



Фтор, хлор, бром, иод и их производные являются важнейшими продуктами, широко используемыми на практике. По промышленному применению хлор намного превосходит все остальные галогены. Он особенно часто используется в органическом синтезе и в промышленности редких и цветных металлов для извлечения их из минерального сырья, разделения и очистки.

Гипохлориты натрия и кальция используются в качестве дезинфицирующих и отбеливающих средств. Хлораты калия и натрия применяют в производстве спичек, взрывчатых веществ, в пиротехнике.

Бром и иод употребляются в органическом синтезе, медицине, в технологии рафинирования иодным методом титана, циркония, ванадия и других металлов.

Основные потребители фтора – ядерная промышленность (UF_6) – до 56 % и электротехника (SF_6) – до 40 %. Значительные количества фтора используют в органическом синтезе для производства различных фторорганических соединений (фторопласты). Особо чистая HF используется в полупроводниковой технике.

Галогены (кроме иода) принадлежат к токсическим веществам. Жидкие галогены обладают сильным кожепоражающим действием, а газообразные поражают органы дыхания. Многие соединения галогенов являются высокотоксическими веществами и поэтому требуют осторожности при работе с ними.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте общую характеристику элементам VIIA группы.
2. Как ведут себя галогены в воде?
3. Как изменяется прочность молекул в ряду галогенов?
4. Какие степени окисления могут проявлять галогены в соединениях?
5. Приведите сведения о распространении галогенов в природе.
6. Дайте общую характеристику первому типическому элементу – фтору.
7. Какими химическими свойствами обладает фтор?
8. Как фтор взаимодействует с водой?
9. Как фтор взаимодействует с водным раствором щелочи?
10. Какими свойствами обладает HF? В чем особенность HF по сравнению с другими галогенводородами?
11. Какими химическими свойствами обладает HF?
12. Какими свойствами обладают фториды?
13. Как можно определить кислотно-основную природу фторидов?
14. Как получают $H_2[SiF_6]$ и какими свойствами это вещество обладает?
15. Дайте общую характеристику второму типическому элементу – хлору.
16. В чем причина прочности молекулы Cl_2?
17. Какие степени окисления может проявлять хлор в соединениях?
18. В чем сходство и различие между фтором, хлором и элементами подгруппы брома?
19. Какими физическими свойствами обладают галогены?
20. Какие процессы протекают при растворении в воде хлора, брома и иода?
21. Что происходит при охлаждении ниже 273 К (0 °С) хлорной и бромной воды?
22. Как взаимодействуют хлор и бром с водными растворами щелочей? Какие факторы влияют на реакции?
23. Как иод взаимодействует с водным раствором щелочи?
24. Как иод взаимодействует с концентрированной HNO_3?
25. Какими свойствами обладают HCl, HBr, HI? Как их получают?
26. Как изменяется восстановительная способность в ряду $HCl - HBr - HI$?
27. Как изменяется сила кислот в ряду $HF - HCl - HBr - HI$?
28. Как изменяются свойства хлоридов, бромидов и иодидов?

29. Почему иод растворяется в концентрированных растворах иодидов металлов?

30. Чем отличаются галогениды неметаллов от галогенидов металлов?

31. Как изменяются поляризуемость, восстановительная и электронно-донорная способность в ряду $F^- - Cl^- - Br^- - I^-$?

32. Дайте общую характеристику оксидам галогенов.

33. Покажите взаимосвязь между оксидами галогенов и кислородными кислотами.

34. Какими химическими свойствами обладают оксиды галогенов?

35. На примере Cl_2O и ClO_2 объясните строение их молекул.

36. Как получают оксиды галогенов?

37. Как можно предсказать силу кислородных кислот галогенов?

38. Какие кислородные кислоты галогенов существуют в индивидуальном состоянии?

39. Что происходит при нагревании водных растворов кислородных кислот галогенов?

40. Как изменяются окислительные свойства кислот с увеличением константы кислотности и порядкового номера галогена?

41. Как изменяются устойчивость, сила и окислительная способность в ряду кислот: $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$? Почему?

42. Какими свойствами обладает $HClO_4$?

43. Какими свойствами обладает $HBrO$?

44. Какими свойствами обладает HIO_3?

45. Какие иодные кислоты вы знаете?

46. Какие изменения происходят в водных растворах этих кислот?

47. Как получают кислородные кислоты галогенов?

48. Какими свойствами обладают соли кислородных кислот галогенов?

49. Как влияют примеси на термическую устойчивость солей кислородных кислот галогенов?

50. Как получают наиболее важные соли галогенов?

51. Какие закономерности наблюдаются при характеристике окислительно-восстановительных свойств кислородных кислот и их солей?

52. Какими свойствами обладают межгалоидные соединения?

53. Как образуются анионгалогенаты и катионгалогенаты?

54. Какую структуру имеют ионы $[ICl_4]^-$ и $[BrF_2]^+$?

55. Где применяются галогены и их соединения?

56. Приведите сведения о токсичности галогенов и их соединений.

ТЕМА 8

p-Элементы VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов;
2) нахождение в природе;
3) методы получения;
4) свойства элементов;
5) соединения криптона и ксенона с фтором, способы получения и свойства;
6) гидролиз фторидов ксенона, оксофториды;
7) кислородные соединения ксенона;
8) ксеноновые кислоты, ксенаты, перксенаты;
9) применение благородных газов.

В состав VIIIA группы входят s-элемент гелий *He* и p-элементы: неон *Ne*, аргон *Ar*, криптон *Kr*, ксенон *Xe* и радиоактивный радон *Rn*. Они образуют группу благородных газов.

Атомы всех благородных газов имеют на последнем энергетическом уровне завершенную очень устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию ns^2np^6 (у гелия $1s^2$), что обусловливает высокие энергии ионизации (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Некоторые свойства благородных газов

Свойства	*He*	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*Xe*	*Rn*
Первая энергия ионизации, кДж·моль$^{-1}$	2374	2084	1525	1351	1168	1042
Радиус атома, нм	0,122	0,160	0,192	0,198	0,218	0,22
Температура кипения, К	4	27	87	120	165	211
Температура плавления, К	1	24	84	116	161	202
Растворимость при 273 К и 101,3 кПа ($V_г$/100 л H_2O)	1,0	1,2	5,8	6,0	24,2	50,0
Содержание в земной атмосфере % (об. доли)	$5\cdot10^{-4}$	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$9{,}3\cdot10^{-1}$	$1{,}1\cdot10^{-4}$	$8{,}6\cdot10^{-6}$	$6\cdot10^{-20}$

Имея полностью завершенный внешний электронный слой, атомы благородных газов не могут присоединять электроны, а значит не могут проявлять отрицательную степень окисления. С другой стороны, из-за высоких энергий ионизации потеря электронов для них крайне затруднительна, и поэтому для получения соответствующих соединений благородных газов необходим сильный партнер-окислитель, способный вырвать электрон из стабильной электронной конфигурации и главное – удержать его около себя. Первое соединение ксенона было получено в 1962 г. Н. Бартлеттом при взаимодействии его с сильнейшим окислителем PtF_6

$$Xe + PtF_6 = Xe\left[PtF_6\right]$$

Это послужило причиной бурного развития химии благородных газов. Вскоре были синтезированы фториды, оксофториды и оксиды ксенона и фторид криптона.

Однако первые элементы VIIIA группы – гелий, неон и аргон – остаются пока действительно инертными, так как для них истинно химических соединений до настоящего времени не получено.

В соответствии с теорией МО ЛКАО молекулы благородных газов могут быть только одноатомными, т.к. порядок связи для их двухатомных молекул равен нулю.

По мере увеличения размера атомов происходит возрастание поляризуемости одноатомных молекул в ряду $He - Ne - Ar - Kr - Xe$ в соотношении 1:2:3:12:20. Это сказывается на усилении межмолекулярного взаимодействия, а, следовательно, на возрастании температур плавления и кипения (см. табл. 8.1) простых веществ. В этом же ряду усиливается растворимость газов в воде и других растворителях, возрастает склонность к адсорбции, а также повышается устойчивость соединений включения (клатратов). Аргон, криптон и ксенон образуют соединения включения с водой и другими веществами, например, $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$. В таких соединениях (клатратах) атомы благородных газов удерживаются в пустотах кристаллической решетки воды или других веществ за счет межмолекулярного взаимодействия.

На значительной разнице в температурах кипения основан способ получения благородных газов перегонкой жидкого воздуха.

Гелий He по сравнению с другими элементами обладает наибольшей энергией ионизации (см. табл. 8.1), поэтому он отличается от всех остальных химических элементов периодической системы особо устойчивой электронной структурой.

Гелий по физическим свойствам наиболее близок к молекулярному водороду. Вследствие ничтожной поляризуемости атомов гелия у него самые низкие температуры кипения и плавления. Он хуже других газов растворяется в воде и других растворителях. В 1 л воды, например, растворяется при 273 К менее 0,01 л гелия.

Гелий химически инертен, но при сильном возбуждении атомов он может образовывать молекулярные ионы He_2^+. В обычных условиях эти ионы неустойчивы; захватывая недостающий электрон, они распадаются на два нейтральных атома.

Гелий – наиболее распространенный после водорода элемент космоса – состоит из двух стабильных изотопов: ${}_2^4He$ и ${}_2^3He$. Во Вселенной гелий накапливается в результате термоядерной реакции

$$4\,{}_1^1H = {}_2^4He + 2\beta^+ + 2\sigma,$$

а в земной коре – за счет α-распада радиоактивных элементов.

В промышленности гелий в основном выделяют из природных газов методом глубокого охлаждения. Газообразный гелий применяется для создания инертной атмосферы в различных процессах. Жидкий гелий применяют в качестве хладоагента в физике низких температур.

Неон, как и гелий, обладает очень высокой энергией ионизации и поэтому соединений валентного типа не образует. Он отличается от гелия относительно бóльшей поляризуемостью атома, а значит бóльшей склонностью к межмолекулярному взаимодействию. Это является причиной бóльшей растворимости неона и способности адсорбироваться.

Как и гелий, неон при сильном возбуждении атомов образует молекулярные ионы типа Ne_2^+. Неон получают совместно с гелием в качестве побочного продукта в процессе сжижения и разделения воздуха. Разделение гелия и неона осуществляется за счет адсорбции или конденсации.

Неон применяют в электровакуумной и криогенной технике. Неоногелиевый воздух (смесь с кислородом) используется в водолазном деле, в медицине. Такой воздух не содержит азота и поэтому не вызывает кессонную болезнь, а также из-за меньшей теплоемкости в меньшей степени охлаждает организм. При температурах жидкого неона хранят ракетное топливо.

Несмотря на увеличение размера атома, энергия ионизации у **аргона** еще достаточно высока, и поэтому для него неизвестны соединения валентного типа. Химическая инертность аргона (как и He, и Ne) и одноатомность его молекул объясняются прежде всего предельной насыщенно-

стью электронных оболочек. Имея относительно бóльший размер атома (молекулы), аргон более склонен к образованию межмолекулярных связей, чем гелий и неон. Об этом свидетельствуют более высокие температуры плавления и кипения (см. табл. 8.1). Кроме того, он лучше адсорбируется.

Для аргона характерно образование клатратов (соединений включения) с водой, фенолом, толуолом и другими веществами. Гидрат аргона $Ar \cdot 6H_2O$ представляет собой кристаллическое вещество, разлагающееся при атмосферном давлении и температуре 230,2 К (–42,8 °С). С соединениями H_2S, SO_2, CO_2, HCl аргон образует двойные гидраты.

Аргон получают при разделении жидкого воздуха, а также из отходов газов синтеза аммиака. Он широко используется в металлургических и химических процессах, требующих инертной атмосферы, светотехнике, электротехнике, ядерной энергетике.

Криптон Kr**, ксенон** Xe и **радон** Rn образуют подгруппу криптона. Они характеризуются меньшей энергией ионизации атомов и поэтому образуют соединения обычного типа. И если у криптона количество таких соединений сильно ограничено (фториды), то ксенон образует фториды, оксофториды, оксиды и различные комплексные соединения (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Соединения благородных газов

Тип соединения	Соединения со степенью окисления благородного газа			
	+2	+4	+6	+8
Галогениды	KrF_2 XeF_2, $XeCl_2$ (RnF_2)	- XeF_4, $XeCl_4$ (RnF_4)	- XeF_6 (RnF_6)	- - -
Оксиды	-	-	XeO_3	XeO_4
Оксофториды	-	-	$XeOF_4$ XeO_2F_2	XeO_3F_2
Фторокомплексы*	$[XeF][MF_6]$ $[KrF][MF_6]$	$[XeF_3][MF_6]$ -	$[XeF_5][MF_6]$ $[XeOF_3][MF_6]$ $Cs_2[XeF_8]$	$[XeOF_5][MF_6]$ - -
Соли оксокислот	$Xe(ClO_4)_2$ $[XeF][NO_3]$	- -	$Ba_3[XeO_6]$ -	$Ba_2[XeO_6]$ -
Кислоты			H_2XeO_4	H_4XeO_6

* $M = Pt, Ir, Os, Ru, Au, Nb, Ta, Sb.$

Все многообразие соединений благородных газов получают исходя из фторидов. Фториды же получают прямым синтезом из простых веществ. С фтором могут взаимодействовать криптон, ксенон и радон, причем от криптона к радону химическая активность элементов возрастает. Дифторид криптона KrF_2 получают в газоразрядной трубке при температуре 73 К, и это соединение является эндотермическим $\left(\Delta_f H^0_{298} = +22 \text{ кДж/моль}\right)$.

Уже при 273 К KrF_2 разлагается и по своей окислительной активности превосходит даже молекулярный фтор, приближаясь к атомарному фтору. На практике эту особенность KrF_2 используют при получении фторидов с необычными степенями окисления, например, PrF_4 и AuF_5.

Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем. Состав получаемых продуктов окисления ксенона фтором зависит от состава исходной смеси, времени и условий взаимодействия. При взаимодействии ксенона с фтором образуются

$$Xe_{(г)} + F_{2(г)} = XeF_{2(г)}, \quad \Delta H^0_{298} = -176 \text{ кДж}$$

$$Xe_{(г)} + 2F_{2(г)} = XeF_{4(т)}, \ \Delta H^0_{298} = -252 \text{ кДж}$$

$$Xe_{(г)} + 3F_{2(г)} = XeF_{6(т)}, \ \Delta H^0_{298} = -295 \text{ кДж}.$$

Эти фториды образуются одновременно при обработке ксенона фтором и являются наиболее изученными. Основные их свойства приведены в табл. 8.3. В чистом виде легко выделяется дифторид ксенона (при недостатке фтора) и XeF_6 (при избытке фтора). Фториды ксенона – бесцветные, кристаллические вещества, окислительные свойства которых уменьшаются от KrF_2 к XeF_6 в ряду: $KrF_2 > XeF_2 > XeF_4 > XeF_6$.

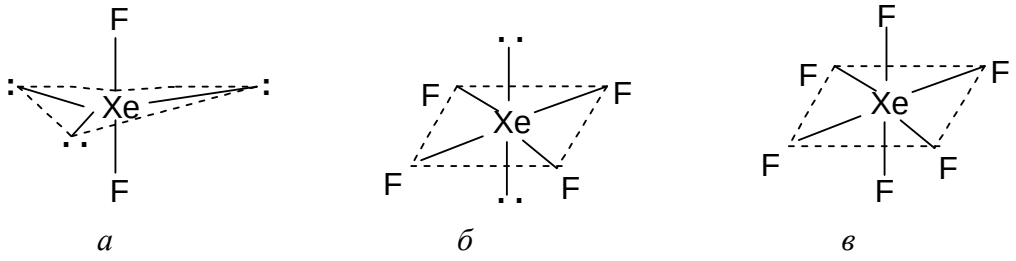
Таблица 8.3

Свойства фторидов ксенона

Свойства	Фториды ксенона		
	XeF_2	XeF_4	XeF_6
Температура плавления, К	402	387	
Температура кипения, К	873*	–	
$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль	–86	–145	
Структура молекулы	линейная	квадрат	искаженный октаэдр
Тип гибридизации	sp^3d	sp^3d^2	sp^3d^2

* приведена температура разложения соединения

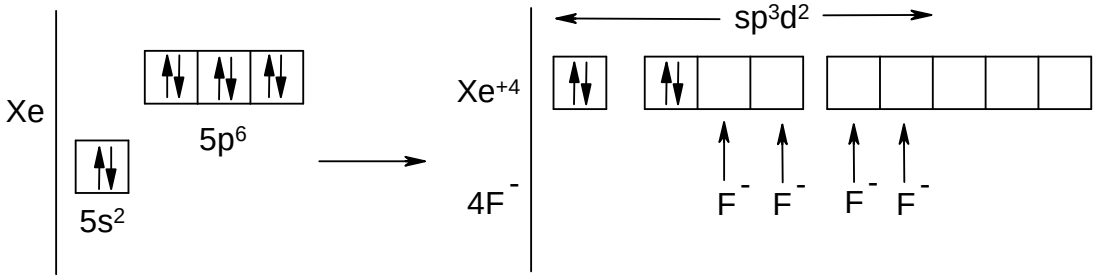
Структуры молекул XeF_2, XeF_4 и XeF_6 в целом отвечают предсказанию метода валентных связей (рис. 8.1, *а*, *б*, *в*).



а *б* *в*

Рис. 8.1. Структура фторидов ксенона *а* – XeF_2; *б* – XeF_4; *в* – XeF_6

В рамках метода ВС структуру молекулы AB_nE_m можно предсказать с помощью теории ОЭПВО (отталкивания электронных пар валентных орбиталей) или гибридизации АО. Используем условный прием, основанный на гибридизации АО центрального атома, включающий переход его в соответствующую степень окисления и образование связей по донорно-акцепторному механизму, для объяснения структуры молекулы XeF_4



Из схемы видно, что у атома ксенона в степени окисления +4 электроны остаются на $5s^2$- и $5p^2$-АО. Поэтому для образования четырех σ-связей $Xe-F$ необходимо участие дополнительно двух 5d-АО. Таким образом, в молекуле XeF_4 реализуется sp^3d^2-гибридизация, что соответствует октаэдрической конфигурации гибридных орбиталей. Молекула же XeF_4 имеет плоскую квадратную форму (см. рис. 8.1, *б*). Подобным образом можно объяснить структуру молекул XeF_2 и XeF_6 (см. рис. 8.1, *а* и *б*).

При использовании метода молекулярных орбиталей для объяснения образования соединений элементов подгруппы криптона привлекают представление о трехцентровых четырехэлектронных (гипервалентных) связях (Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998, – С. 543).

С ростом степени окисления ксенона наблюдается общая закономерность - ослабление основной и усиление кислотной природы однотипных соединений. Так, XeF_2 является основным соединением и может образовывать катионные комплексы, например

$$XeF_2 + SbF_5 = [XeF][SbF_6].$$

Фторид ксенона (VI) уже проявляет амфотерные свойства

$$XeF_6 + SO_3 = [XeF_5][SO_3F]$$

$$\underset{основные}{2CsF} + \underset{кислотные}{XeF_6} = Cs_2[XeF_8] .$$

Фториды ксенона взаимодействуют с водой, и характер этих реакций существенно зависит от условий. Так, при 193 К (–80 °С) в процессе гидролиза XeF_4 образуется кристаллический светло-желтый продукт – дифторид – оксид ксенона

$$XeF_4 + H_2O = XeOF_2 + 2HF .$$

Параллельно этой реакции идет медленное образование гидроксида ксенона (IV)

$$2XeF_4 + 6H_2O = Xe\uparrow + Xe(OH)_4\downarrow + O_2\uparrow + 8HF .$$

При более высоких температурах взаимодействие тетрафторида ксенона с водой сопровождается диспропорционированием

$$6\overset{+4}{Xe}F_4 + 12H_2O = 2\overset{+6}{Xe}O_3 + 4\overset{0}{Xe}\uparrow + 3O_2 + 24HF .$$

Гексафторид ксенона при охлаждении до 90 К (–183 °С) гидролизуется спокойно с образованием сначала фторидов – оксидов ксенона

$$XeF_6 + H_2O = XeOF_4 + 2HF$$

$$XeOF_4 + H_2O = XeO_2F_2 + 2HF ,$$

а затем – оксида ксенона (VI)

$$XeO_2F_2 + H_2O = XeO_3 + 2HF$$

Оксотетрафторид ксенона $XeOF_4$ - бесцветная жидкость, замерзающая при 245 К (–28 °С). Молекула $XeOF_4$ имеет форму квадратной пирамиды.

С кислородом ни один из благородных газов не взаимодействует, и все известные оксиды и оксофториды ксенона получаются гидролизом со-

ответствующих фторидов. Наиболее спокойно протекает реакция взаимодействия дифторида ксенона с водой, но получаемый в качестве промежуточного продукта оксид ксенона (II) в чистом виде не выделен

$$XeF_2 + H_2O = XeO + 2HF$$

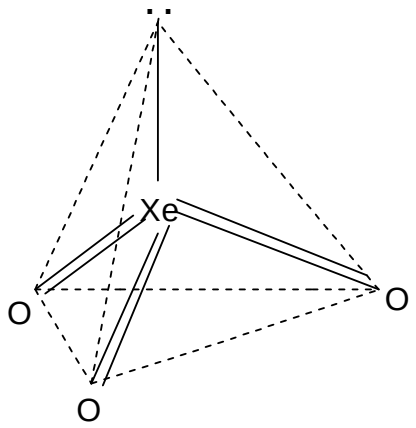
$$XeO + H_2O = Xe\uparrow + H_2O_2$$

$$\underline{XeF_2 + H_2O_2 = Xe\uparrow + 2HF + O_2\uparrow}$$

$$2XeF_2 + 2H_2O = 2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4HF\,.$$

По окислительной способности XeF_2 превосходит озон: $\varphi^\circ(XeF_2 / Xe + 2F^-) = +2,64\ B$.

Оксид ксенона (VI) XeO_3 - белое твердое гигроскопичное вещество, самопроизвольно взрывающееся. Ксенон в молекуле XeO_3 находится в sp^3-гибридном состоянии



Одну из вершин тетраэдра занимает неподеленная электронная пара и поэтому молекула XeO_3 имеет форму тригональной пирамиды.

В воде оксид ксенона (VI) хорошо растворяется с частичным образованием слабой кислоты H_2XeO_4

$$XeO_3 + 2H_2O \Leftrightarrow H_2XeO_4 + H_2O \Leftrightarrow HXeO_4^- + H_3O^+\,.$$

При взаимодействии со щелочами образуются ксенаты $MHXeO_4$ и M_2XeO_4 (где $M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs$), которые напоминают производные серной кислоты (например, $BaXeO_4$ по строению напоминает $BaSO_4$).

Оксид ксенона (VI) XeO_3 является более сильным окислителем, чем MnO_2

$$XeO_3 + 2MnO_2 + H_2O = 2HMnO_4 + Xe\uparrow$$

При диспропорционировании соединений Xe (VI) или при их окислении энергичными окислителями (например, озоном) образуются производные Xe (VIII) – перксенаты

$$\frac{4XeF_6 + 18Ba(OH)_2 = 3Ba_2XeO_6 + Xe + 12BaF_2 + 18H_2O}{XeO_3 + 4NaOH + O_3 = Na_4XeO_6 + O_2\uparrow + 2H_2O}$$

В растворе перксенаты сильно гидролизованы, так как соответствующая им кислота H_4XeO_6 относительно слаба ($pK_1 = 2$, $pK_2 = 6$, $pK_3 = 11$).

При взаимодействии перксенатов с безводной серной кислотой получается XeO_4 - газ желтоватого цвета, медленно отщепляющий кислород уже при обычных условиях

$$Ba_2XeO_6 + 2H_2SO_4 = 2BaSO_4 + XeO_4\uparrow + 2H_2O$$

$$2XeO_4 \xrightarrow{t>20^\circ C} 2XeO_3 + O_2$$

Молекула XeO_4 имеет тетраэдрическую форму (sp^3-гибридизация); XeO_4 проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, нейтрализуется щелочами

$$XeO_4 + 2H_2O = H_4XeO_6 \ (pK_1 = 2, pK_2 = 6, pK_3 = 11)$$

$$XeO_4 + 3NaOH = Na_3HXeO_6 + H_2O$$

В твердом состоянии XeO_4 взрывается даже при 233 К (–40 °С); он является сильным окислителем

$$5XeO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5XeO_3 + 2H_2SO_4$$

Благородные газы подгруппы криптона также находят применение в современной технике и технологии.

Ксеноном заполняют кварцевые лампы высокого давления, являющиеся наиболее мощными источниками света.

Соединения ксенона и криптона иногда применяют в качестве окислителей и фторирующих агентов в различных реакциях.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит особенность электронного строения атомов благородных газов?

2. Как изменяются свойства благородных газов в ряду He, Ne, Ar, Kr, Kr, Xe, Rn?

3. Какими свойствами обладает гелий?

4. Как получают гелий и неон в промышленности?

5. В чем отличие свойств неона по сравнению с гелием? Почему?

6. Сравните свойства гелия, неона и аргона? В чем сходство и различие? Почему?

7. Как получают аргон в промышленности?

8. Какие соединения может образовывать аргон? В чем их особенность?

9. Какие соединения может образовывать криптон? В чем их особенность?

10. Где используются соединения криптона?

11. Как изменяется окислительная способность в ряду фторидов криптона и ксенона?

12. Изобразите структурно-пространственные формулы XeF_2, XeF_4, XeF_6. Как в рамках метода ВС можно объяснить строение этих молекул?

13. Как метод МО объясняет образование соединений благородных газов?

14. Как изменяются кислотно-основные свойства соединений с ростом степени окисления ксенона?

15. Запишите уравнения реакции XeF_4 с водой.

16. Как относятся к воде XeF_6 и оксофториды?

17. Как получают кислородные соединения ксенона?

18. Почему XeO не выделен в чистом виде?

19. Какими свойствами обладает XeO_3?

20. В каком гибридном состоянии находится Xe в молекулах XeO_3 и XeO_4? Какую форму имеют эти молекулы?

21. Как получают H_2XeO_4 и H_4XeO_6? Сравните силу этих кислот. Как называются их соли?

22. Сравните устойчивость кислородных соединений ксенона.

23. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают кислородные соединения ксенона? Приведите примеры.

24. Где применяются благородные газы подгруппы криптона?

25. Как получают перксенаты? Какими свойствами они обладают? Запишите уравнения реакций.

ТЕМА 9

d-Элементы. Подгруппы скандия и титана

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов побочных подгрупп;
2) электронные конфигурации атомов d-элементов;
3) подгруппа скандия: общая характеристика элементов; нахождение в природе, получение;
4) отличие свойств скандия от остальных элементов подгруппы;
5) свойства и способы получения остальных типов соединений; гидроксиды, их свойства; комплексные соединения;
6) применение простых веществ и соединений;
7) подгруппа титана: общая характеристика элементов; нахождение в природе, получение;
8) свойства *Ti*, *Zr* и *Hf*;
9) оксиды и гидроксиды *Ti*, *Zr*, *Hf*; способы получения и свойства;
10) соединения с низкими степенями окисления, свойства, получение;
11) диоксид титана; соли титана, их получение и свойства; титанаты;
12) соединения с галогенами, свойства и способы получения;
13) применение металлов и их соединений.

d-Элементы часто называют **переходными**, так как они расположены в периодической системе в больших периодах между s- и p-элементами.

Характерной особенностью d-элементов является то, что в их атомах заполняются орбитали не внешнего (как у s- и p-элементов), а предвнешнего слоя. У d-элементов валентными являются энергетически близкие ns-орбитали, np-орбитали и (n – 1)d-орбитали – всего девять. Химия d-элементов поэтому во многом отличается от химии s- и p-элементов, что связано с большим числом степеней окисления, образованием различных комплексных соединений, а также наличием между ними многих общих черт. Отметим некоторые общие закономерности, определяющие свойства d-элементов:

1. Все d-элементы являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью, энтальпией сублимации, значительной электрической проводимостью.

2. Атомы d-элементов характеризуются сравнительно невысокими значениями первой энергии ионизации, т.к. происходит удаление электрона с внешней ns-орбитали.

3. Характер изменения энергии ионизации атомов d-элементов по периоду ПСМ более плавный, чем в ряду s- и p-элементов, при этом при

переходе от d-элементов III группы (IIIB группа) к d-элементам II группы (IIB группа) значения энергии ионизации изменяются немонотонно. Например, при рассмотрении зависимости энергии ионизации от порядкового номера в IV периоде ПСМ можно выделить две области: первая соответствует заполнению 3d-орбиталей по одному электрону (у *Mn* конфигурация $3d^5 4s^2$), вторая – по второму (у *Zn* конфигурация $3d^{10} 4s^2$). Проникновение $4s^2$-электронов под экран $3d^5$ у марганца несколько повышает энергию ионизации. Наибольшее значение энергии ионизации имеет *Zn*, т.к. в этом случае $4s^2$-электроны проникают под более плотный экран $3d^{10}$.

4. Для каждой декады d-элементов наиболее устойчивы электронные конфигурации d^0 (*Sc, Y, La*), d^5 (*Mn, Tc, Re*) и d^{10} (*Zn, Cd, Hg*). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью заполненных d-оболочек у d-элементов сказывается, например, в устойчивости ионов $Ti^{4+}(d^0)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Zn^{2+}(d^{10})$ и в нестабильности Cr^{2+} и Mn^{3+}, имеющих конфигурацию d^4.

5. В подгруппах d-элементов значения энергии ионизации атомов в общем увеличивается сверху вниз. Это можно объяснить эффектом проникновения электронов к ядру (у d-элементов V периода внешние электроны проникают под экран $3d^{10}$, а у элементов VI периода – под двойной экран $5d^{10}4f^{14}$).

6. В подгруппах d-элементов радиусы атомов в общем увеличиваются. Заметное увеличение радиусов происходит при переходе от d-элементов IV периода к d-элементам V периода. Соответствующие же радиусы атомов d-элементов V и VI периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от V к VI периоду компенсируется f-сжатием. Вот почему свойства d-элементов V и VI периодов данной подгруппы очень близки.

7. При образовании соединений d-элементов используются s-электроны и часть или все d-электроны, причем последние участвуют лишь после того, как приняли участие в образовании связи внешние s-электроны. Отсюда особенности d-элементов: большой набор их валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. Например

$\overset{+2}{Mn(OH)_2}$	$\overset{+3}{Mn(OH)_3}$	$\overset{+4}{Mn(OH)_4}$	$\overset{+6}{H_2MnO_4}$	$\overset{+7}{HMnO_4}$
основание средней силы	*основание слабое*	*амфотерный гидроксид*	*кислота сильная*	*кислота очень сильная*

В этом ряду окислительно-восстановительные свойства изменяются от восстановительных (слабых) у $Mn(OH)_2$ до ярко выраженных окислительных у $HMnO_4$.

Исключением для отмеченных выше закономерностей являются элементы подгруппы цинка и палладий.

8. В отличие от главных подгрупп в побочных подгруппах (подгруппах d-элементов) сверху вниз устойчивость соединений, отвечающих высшим значениям степени окисления, растет. Например, для железа максимальной является степень окисления +6, а для рутения и осмия +8. Для данного элемента высшая степень окисления зависит от природы «химического партнера». Например

стабильны:	$\overset{+5}{V_2O_5}$,	$\overset{+6}{CrO_3}$,	$\overset{+4}{MnO_2}$,	$\overset{+7}{Re_2O_7}$,	$\overset{+8}{RuO_4}$,	$\overset{+8}{OsO_4}$;
не образуются:	VCl_5,	$CrCl_6$,	$MnCl_4$,	$ReCl_7$,	$RuCl_8$,	$OsCl_8$.

Это объясняется тем, что при данной степени окисления к атому элемента присоединяется вдвое больше атомов галогенов, чем кислорода, поэтому взаимное отталкивание двух галогенид-ионов оказывается больше, чем двух ионов O^{2-}.

9. Для d-элементов характерно не только вертикальное, но и горизонтальное сходство (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Например, у элементов VIIIB группы наблюдается сходство в рядах

$$Fe - Co - Ni \quad \text{и} \quad Fe - Ru - Os.$$

10. Восстановительная активность элементов в одной и той же степени окисления в пределах каждой декады снижается. Например, соединения титана (II) – энергичные восстановители, а цинка (II) восстановительными свойствами не обладают.

Наоборот, при максимальной степени окисления окислительная активность растет. Так, соединения титана (IV) и ванадия (V) – слабые окислители, а хрома (VI) и марганца (VII) – сильные окислители.

11. Полярность связи в соединениях d-элементов при увеличении степени окисления уменьшается. Для степени окисления +1 и +2 она близка к ионной, а для максимальной степени окисления она приближается к ковалентной.

12. Большинство соединений d-элементов окрашены. Окраска объясняется расщеплением уровней d-ионов в поле лигандов.

13. Многие d-элементы и их соединения являются катализаторами химических процессов.

Отмеченные выше общие закономерности не являются исчерпывающими и в ходе знакомства с конкретными элементами и группами элементов будут выявлены и другие особенности. Например, по отношению к воздействию некоторых реагентов d-элементы можно объединить в некоторые группы (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Сведения об отношении d-элементов к некоторым химическим реагентам

№ пп	Отношение к реагенту	d-элементы
1	Не взаимодействуют с растворами щелочей	*V, Cr, Mn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt*
2	Не взаимодействуют с расплавами щелочей	*V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir, Pt*
3	Не взаимодействуют с растворами или расплавами щелочей даже в присутствии окислителей	*Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Sc, Y, La, Zr, Hf, Ni, Pd*
4	Пассивируют в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре	*Au, Fe, Co, Nb, W, Ir, Pt*
5	Пассивируют в концентрированной азотной кислоте при комнатной температуре	*Cr, Fe, Co, Nb, Mo, Rh, Au, W, Ir, Pt*
6	С кислотами-неокислителями не взаимодействуют при T = 298 К, кроме *HF*	*Zr, Nb, Hf, Ta*
7	Взаимодействуют только с кислотами-окислителями	*Cu, Ag, Au, Hg, Tc, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt*
8	Взаимодействуют со смесью $HF+HNO_{3(конц.)}$	*Mo, W*
9	Взаимодействуют с кислотами-неокислителями и окислителями	*Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Y, La*
10	Пассивируют в разбавленной H_2SO_4	*Ti*
11	Пассивируют в разбавленной HNO_3	*Ti*

Основной вклад в энергетику межатомной связи в простых веществах d-элементов вносят электроны d-орбиталей, образующие ковалентные связи. Поэтому d-элементы VI группы, у которых имеется 6 непарных электронов (5 на d-орбиталях и 1 на s-орбитали) обладают наиболее высокой температурой плавления и кипения (вольфрам – самый тугоплавкий металл).

В отличие от s- и p-элементов в подгруппах d-элементов с увеличением их атомного номера энергия химической связи в простых веществах возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением доли ковалентной связи с участием электронов (n – 1)d-орбиталей. Поэтому сверху вниз в подгруппах d-элементов увеличивается энергия атомизации простых веществ, а это приводит к увеличению температур плавления и кипения.

Характер изменения энергии связи в подгруппах d-элементов объясняет, почему с увеличением атомного номера устойчивая степень окисления сверху вниз возрастает. Для компенсации больших энергетических затрат на атомизацию d-элемента требуется образование большего числа связей, сопровождающееся выделением энергии.

Первыми d-элементами с четвертого по седьмой периоды ПСМ являются **скандий *Sc*, иттрий *Y*, лантан *La* и актиний *Ac*.** Электронные конфигурации атомов скандия $[Ar]4s^2 3d^1$, иттрия $[Kr]5s^2 4d^1$, лантана $[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^1$ и актиния $[Rn]7s^2 5f^{14} 6d^1$ свидетельствуют о полной электронной аналогии и поэтому их **объединяют в подгруппу скандия (IIIB группу).**

Основные константы элементов подгрупп скандия приведены в табл. 9.2. Там же приведены для сравнения сведения для бора и алюминия.

Таблица 9.2

Основные константы элементов подгруппы скандия, бора и алюминия

Характеристика	*B*	*Al*	*Sc*	*Y*	*La*	*Ac*
Металлический радиус атома, нм	0,091	0,143	0,164	0,181	0,187	0,203
Условный радиус иона $Э^{3+}$, нм	0,021	0,057	0,083	0,097	0,104	0,111
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	8,298	5,986	6,562	6,22	5,58	5,1
Температура плавления, К	2313	933,2	1812	1782	1193	1323
Температура кипения, К	2823	2543	3105	3630	3727	~3573
Плотность, кг/м^3	2460	2700	2990	4720	6170	10070
$\varphi^0(Э^{3+}/Э)_{p-p}$, В	–	–1,670	–2,077	–2,372	–2,522	–2,6
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$6\cdot10^{-4}$	6,6	$3\cdot10^{-4}$	$2{,}6\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$

Наличие только одного электрона в d-состоянии обусловливает низкую устойчивость $(n-1)d^1ns^2$-конфигурации и отражается на всех свойствах элементов подгрупп скандия. Например, в отличие от других d-элементов скандий и его аналоги проявляют постоянную степень окисления +3.

Третья группа ПСМ выделяется среди других тем, что в ней наблюдается наименьшая разница в свойствах элементов IIIA и IIIБ групп. Элементы подгруппы галлия, как и *Al*, являются sp-металлами. В отличие от них элементы подгруппы скандия принадлежат к sd-металлам. Но в харак-

теристической степени окисления +3 элементы подгруппы галлия имеют электронную конфигурацию [ ](n – 1)d^{10}, а типовые аналоги скандия, как и ион Al^{3+} – электронную структуру благородного газа ns^2np^6, т.е. в высшей степени окисления (+3) алюминий и скандий являются электронными аналогами. Скандий по своим свойствам ближе к алюминию, чем галлий. Скандий напоминает алюминий и является амфотерным элементом, а его аналоги (*Y* и *La*) по свойствам приближаются к щелочно-земельным металлам.

В земной коре элементы подгруппы скандия очень распылены и отдельных минералов не образуют. Поэтому их трудно выделить в чистом виде. Для получения скандия его концентраты переводят в ScF_3, который кальцием термически восстанавливают до металла, а затем перегоняют под вакуумом; *Sc*, *Y* и *La* получают также электролизом расплавленных хлоридов.

Скандий и его аналоги по химической активности уступают лишь щелочным и щелочно-земельным металлам. В ряду *Sc – Y – La – Ac* химическая активность заметно возрастает, о чем свидетельствуют, например, значения электродных потенциалов (см. табл. 9.2). При нагревании все они реагируют с большинством неметаллов, а при сплавлении – с металлами.

С водой металлы IIIB группы реагируют с выделением водорода

$$2M + 6H_2O = 2M(OH)_3 + 3H_2\uparrow.$$

Исключение составляет скандий, покрывающийся в воде малорастворимой оксид-гидроксидной пленкой.

Все металлы взаимодействуют с кислотами-неокислителями с выделением водорода, а разбавленную азотную кислоту они восстанавливают до NH_4NO_3

$$8\overset{0}{Sc} + 30HNO_3 = 8\overset{+3}{Sc}(NO_3)_3 + 3\overset{-3}{N}H_4NO_3 + 9H_2O.$$

Так как в ряду *Sc – Y – La – Ac* металлические свойства усиливаются, то и в ряду соединений этих элементов (III) усиливаются основные свойства. Если оксид и гидроксид *Sc*(III) проявляют признаки амфотерности

$$Sc_2O_3 + 2KOH \overset{сплавл.}{=} 2KScO_2 + H_2O\uparrow,$$

то соответствующие соединения *Y*(III) и *La*(III) реагируют только с кислотами.

Оксиды $Э_2O_3$ – тугоплавкие белые кристаллические вещества. Химическая активность в ряду $Sc_2O_3 – Y_2O_3 – La_2O_3$ существенно возрастает. Так, если Sc_2O_3 с водой практически не взаимодействует, то реакция La_2O_3 с водой сопровождается выделением теплоты (гашение)

$$La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3,\ \ \Delta H < 0.$$

В ряду **гидроксидов** $Sc(OH)_3 - Y(OH)_3 - La(OH)_3 - Ac(OH)_3$ усиливаются основные признаки и возрастает растворимость в воде. Так, $Sc(OH)_3$ амфотерен, а $La(OH)_3$ – довольно сильное основание. В обычных условиях он взаимодействует с кислотами, поглощает CO_2, из аммонийных соединений при нагревании вытесняет аммиак. При взаимодействии $Sc(OH)_3$ со щелочами образуются оксоскандиаты (III) или в растворах – гидроксоскандиаты

$$3NaOH + Sc(OH)_3 = Na_3[Sc(OH)_6],$$

а при взаимодействии с кислотами – соли

$$2Sc(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Подобно алюминию скандий и его аналоги образуют двойные соли, например

$$\overset{+1}{M}[Э(SO_4)_2], \quad \overset{+1}{M}_2[Э(NO_3)_5], \quad \overset{+1}{M}[Э(CO_3)_2].$$

Трудности извлечения, концентрирования и разделения элементов подгруппы скандия сдерживают их широкое использование, однако существует ряд узких, но важных областей их применения, где затраты на добычу окупаются. Например, иттрий используется в ядерной технике и для легирования сталей; из оксидов скандия и иттрия изготавливают лазерные, а также ферромагнитные материалы и люминофоры; оксид иттрия используется для получения огнеупорной прозрачной керамики.

В IVB группу входят четыре элемента, три из которых – **титан *Ti*, цирконий *Zr*, гафний *Hf*** – существуют в природе в виде минералов, а четвертый – курчатовий *Ku* – синтезирован искусственно путем ядерных реакций. Эти элементы являются полными электронными аналогами и образуют **подгруппу титана**. Основные константы элементов IVB группы приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3

Основные константы элементов подгруппы титана

Характеристика	*Ti*	*Zr*	*Hf*	*Ku*
Металлический радиус атома, нм	0,146	0,160	0,159	0,160
Условный радиус иона $Э^{4+}$, нм	0,064	0,082	0,082	0,078
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	6,82	6,84	7,5	–
Температура плавления, К	1941	2128	2503	~2373
Температура кипения, К	~3603	~4613	~4383	~6096
Плотность, кг/м^3	4500	6500	13100	~18000
$\varphi^0(Э^{4+}/Э)_{р\text{-}р}$, В	–1,17	–1,53	–1,70	–
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	0,25	$4\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-5}$	–

Общая электронная конфигурация невозбужденных атомов $ns^2(n-1)d^2$ предопределяет устойчивую степень окисления (+4) в типичных соединениях MO_2, MF_4, MCl_4, $M(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($M = Zr, Hf$); K_2TiO_3. Для титана (и в меньшей степени для циркония) существуют также неустойчивые степени окислении (+2) и (+3): TiF_2, $TiCl_2$, ZrF_2, $ZrCl_2$, TiF_3, $TiCl_3$, $ZrCl_3$. Эти соединения проявляют сильные восстановительные свойства, возрастающие от титана к цирконию. Так как в ряду *Ti – Zr – Hf* устойчивость степени окисления (+4) возрастает, проявление окислительных свойств возможно у соединений *Ti*(IV) и не характерно для циркония и гафния.

С ростом степени окисления увеличивается ковалентная составляющая химической связи. Если тетрахлориды MCl_4 – ковалентные соединения, молекулы которых имеют тетраэдрическое строение (sd^3-гибридизация АО центрального атома), то низшие хлориды, и особенно фториды TiF_2, $TiCl_2$, ZrF_2, $ZrCl_2$, представляют собой ионные, солеподобные соединения.

Вследствие лантаноидного сжатия (f-сжатие), отсутствующего у лантана, радиусы циркония и гафния очень близки (см. табл. 9.3). Это приводит к необычайному сходству всех свойств этих элементов и их соединений, что создает большие трудности для разделения *Zr* и *Hf*.

Необходимо отметить, что, начиная с подгруппы титана (IVB группа), выполняется общая закономерность для побочных подгрупп (d-элементов) – усиление химической благородности металлов в пределах подгруппы с увеличением атомного номера. В главных подгруппах и в подгруппе скандия сверху вниз нарастают металлические свойства, а, начиная именно с подгруппы титана, наблюдается обратная закономерность. Это связано с тем, что между IIIB и IV группами вклиниваются семейства f-элементов и поэтому, начиная с IVB группы, у d-элементов шестого периода проявляется эффект проникновения $6s^2$-электронов под экран $5d^{10}4f^{14}$. Этим и обусловлено ослабление металлических свойств гафния, тантала, вольфрама и т.д.

В земной коре титан довольно распространен (см. табл. 9.3), встречается главным образом в виде минералов рутила TiO_2, ильменита $FeTiO_3$ и перовскита $CaTiO_3$. Цирконий и гафний – рассеянные элементы; из наиболее важных минералов циркония можно назвать циркон $ZrSiO_4$, баддалеит ZrO_2. Гафний самостоятельных минералов не образует, а всегда сопутствует цирконию.

Чистые, беспримесные *Zr* и *Hf* – серебристо-белые, тугоплавкие, пластичные металлы, хорошо поддающиеся механической обработке. Примеси *N, O, C, H* резко изменяют их механические свойства: они становятся хрупкими.

При обычной температуре металлы коррозионноустойчивы на воздухе из-за наличия на их поверхности плотной защитной пленки $ЭO_2$. При нагревании их активность заметно возрастает: компактные металлы сгорают в кислороде с образованием TiO_2, ZrO_2, HfO_2 при T > 873 К; при T > 1073 К взаимодействуют с азотом, образуя нитриды (*TiN*, *ZrN*); нагревание металлов в атмосфере галогенов приводит к получению тетрагалогенидов $TiCl_4$, TiF_4, $ZrBr_4$, HfI_4; при T > 1073 К титан и его аналоги реагируют практически со всеми неметаллами, образуя сульфиды ($ЭS_2$), карбиды (*ЭС*), бориды (*ЭВ*), фосфиды (*ЭР*) и др. В порошкообразном состоянии металлы пирофорны (могут возгораться от искры).

Титан, цирконий и гафний химически устойчивы во многих агрессивных средах. Например, титан устойчив против воздействия растворов сульфатов, хлоридов, морской воды и др.

В HNO_3 все они пассивируются. В отличие от *Zr* и *Hf* титан при нагревании растворяется в соляной кислоте

$$2\overset{0}{Ti} + 6H_3O^+ + 6H_2O = 2[\overset{+3}{Ti}(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2\uparrow.$$

Цирконий и гафний взаимодействуют с кислотами лишь в тех случаях, когда создаются условия их окисления и образования анионных комплексов. Например,

$$\underset{(порошок)}{\overset{0}{Э}} + 6HF = H_2[\overset{+4}{Э}F_6] + 2H_2,$$

$$3\underset{(порошок)}{\overset{0}{Э}} + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2[\overset{+4}{Э}F_6] + 4NO + 8H_2O,$$

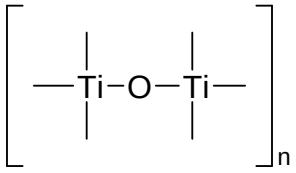
$$\overset{0}{Zr} + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[\overset{+4}{Zr}Cl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

Мелкораздробленные титан, цирконий и гафний взаимодействуют при нагревании с концентрированной серной кислотой

$$Ti + 3H_2SO_4 = TiO(SO_4) + 2SO_2\uparrow + 3H_2O,$$

$$Hf + 5H_2SO_4 = H_2[Hf(SO_4)_3] + 2SO_2\uparrow + 4H_2O.$$

Оксид-сульфат титана (IV) $TiOSO_4$ содержит не катионы TiO^{2+}, а полимерные цепочечные катионы $(TiO)_n^{2n+1}$



Цирконий и гафний не взаимодействуют с растворами и расплавами щелочей даже в присутствии окислителя, а титан в присутствии окислителя реагирует с образованием двойных оксидов

$$Ti + 6KOH + 3O_2 = 3(K_2Ti)O_3 + 3H_2O, \text{ где } (K_2Ti)O_3 \equiv K_2O \cdot TiO_2.$$

Металлические титан, цирконий и гафний в виде губчатой массы получают высокотемпературным восстановлением в инертной атмосфере тетрахлоридов или комплексных фторидов расплавленным металлическим натрием или магнием

$$TiCl_{4(г)} + 2Mg_{(ж)} = Ti_{(к)} + 2MgCl_{2(ж)},$$
$$K_2[HfF_6]_{(ж)} + 4Na_{(ж)} = Hf_{(к)} + 2KF_{(ж)} + 4NaF_{(ж)}.$$

Очень чистые металлы получают термическим разложением тетраиодидов $ЭI_4$ при высокой температуру в вакууме.

Порошки титана, циркония и гафния поглощают водород, кислород и азот. При этом растворенные неметаллы переходят в атомное состояние и принимают участие в образовании химических связей. Наряду с сильно делокализованной возникает локализованная связь, и поэтому система приобретает повышенную твердость и хрупкость.

При нагревании в атмосфере кислорода титан, цирконий и гафний сгорают с образованием диоксидов $ЭO_2$.

Для титана известны и низшие оксиды Ti_2O_3 и TiO. Первый из них может быть получен восстановлением диоксида водородом

$$2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O,$$

а второй – реакцией конпропорционирования

$$TiO_2 + Ti = 2TiO.$$

Оксид Ti_2O_3 напоминает по свойствам Al_2O_3, а TiO – типичный бертоллид, его состав и свойства сильно зависят от условий получения. Низшие оксиды для циркония малохарактерны, а для гафния неизвестны.

Диоксиды титана и его аналогов обладают высокой инертностью и тугоплавки. В ряду $TiO_2 – ZrO_2 – HfO_2$ возрастает устойчивость, усиливаются основные свойства.

Химически они довольно инертны. В кислотах и щелочах не растворяются. Лишь при длительном нагревании $ЭO_2$ медленно взаимодействуют с кислотами, а при сплавлении – со щелочами.

Так как диоксиды $ЭO_2$ в воде не растворяются, отвечающие им гидратные формы могут быть получены только косвенным путем, например

$$ЭCl_4 + 4NaOH = Э(OH)_4 + 4NaCl.$$

Эти гидроксиды амфотерны. При переходе от $Ti(OH)_4$ к $Hf(OH)_4$ основные свойства несколько усиливаются. Необходимо отметить, что стехиометрический состав $Э(OH)_4$ для гидроксидов титана и его аналогов является предельным, а фактически эти соединения имеют переменный состав $ЭO_2 \cdot xH_2O$, зависящий от условий получения. Они представляют собой студенистые осадки, существующие в α-форме (свежеосажденные) и β-форме (состарившиеся). Причем α-форма химически более реакционноспособная (растворяется в кислотах). Гидроксид *Ti*(IV) растворим в концентрированных щелочах, а гидроксиды *Zr*(IV) и *Hf*(IV) с щелочами практически не взаимодействуют. При сплавлении со щелочами образуются два ряда солей: орто- и мета-титанаты. Первые являются производными $H_4ЭO_4$ (т.е. $ЭO_2 \cdot 2H_2O$), например, K_4TiO_4, Na_4ZrO_4. Вторые происходят от гидроксида $H_2ЭO_3$ (т.е. $ЭO_2 \cdot xH_2O$), например, Na_2TiO_3, Na_2ZrO_3.

При взаимодействии оксидов и гидроксидов титана (IV) с кислотами образуются производные титанил-иона TiO^{2+}, например

$$Ti(OH)_4 + 2HCl = TiOCl_2 + 3H_2O.$$

Для титана в отличие от его аналогов известен **гидроксид** $Ti(OH)_3$, обладающий только основными свойствами. Соединения титана (III) являются сильными восстановителями, окисляясь в растворах кислородом воздуха

$$2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2.$$

Еще менее устойчива для титана степень окисления (+2). Гидроксид такого состава неизвестен, а оксид может вытеснять водород из разбавленных растворов кислот подобно металлам

$$2TiO + 3H_2SO_4 = Ti_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow + 2H_2O.$$

Наиболее типичными галогенидами элементов подгруппы титана являются соединения $ЭX_4$, отвечающие высшей степени окисления. Они могут быть получены либо непосредственным взаимодействием металлов при нагревании с галогенами, либо прокаливанием диоксидов с углем в атмосфере галогена

$$ЭO_2 + 2C + 2X_2 = ЭX_4 + 2CO.$$

Тетрагалогениды металлов подгруппы титана являются ковалентными соединениями, их молекулы имеют форму тетраэдров (sd^3-гибридизация АО центрального атома). Водой они разлагаются полностью

$$TiCl_4 + (x+2)H_2O = TiO_2 \cdot xH_2O + 4HCl,$$
$$ZrCl_4 + H_2O = ZrOCl_2 + 2HCl.$$

Галогениды титана (II) и **титана** (III) – сильные восстановители

$$2TiCl_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)Cl_2 + H_2\uparrow,$$
$$4TiCl_3 + 4HCl_{конц} + O_2 = 4TiCl_4 + 2H_2O.$$

Металлические титан и цирконий широко используются в качестве легирующих добавок к сталям, титан является также важным конструкционным материалом в ракето- и самолетостроении, химической технике. Цирконий применяется в качестве конструкционного материала ядерных реакторов. Из гафния делают регулировочные стержни для ядерных реакторов. Из карбидов и нитридов титана и циркония изготавливают резцы, сверла, шлифовальные материалы. Оксид и хлорид титана применяются в качестве катализаторов. Диоксид титана TiO_2 в больших количествах используется в качестве наполнителя пластмасс, для приготовления белил, в качестве добавки к фарфору и керамике.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему d-элементы называют «переходными»?
2. Что является характерной особенностью d-элементов?
3. Назовите причину относительно невысоких первых энергий ионизации d-элементов.
4. Как изменяется энергия ионизации d-элементов по периоду? Почему?
5. Назовите наиболее устойчивые электронные конфигурации для d-элементов. Как это сказывается на устойчивости ионов?
6. Как изменяется энергия ионизации в подгруппах d-элементов сверху вниз? Почему?
7. Как изменяются радиусы атомов d-элементов в подгруппах сверху вниз? Почему?
8. Валентные электроны каких орбиталей d-элементов участвуют в образовании связей? К каким особенностям в изменении свойств это приводит?

9. Сравните устойчивость соединений, отвечающих высшим значениям степени окисления, в главных и побочных подгруппах. Объясните наблюдаемые закономерности.

10. Как изменяется восстановительная активность d-элементов в одной и той же степени окисления в пределах декады?

11. Как изменяется полярность связи в соединениях d-элементов при увеличении степени окисления?

12. Почему большинство соединений d-элементов окрашены?

13. Характерна ли для d-элементов и их соединений каталитическая активность?

14. Какие электроны d-элементов вносят основной вклад в энергетику межатомных связей?

15. Почему сверху вниз в подгруппах d-элементов увеличивается энергия атомизации простых веществ? Как изменяются $T_{пл}$ и $T_{кип}$ при этом?

16. Почему с увеличением атомного номера d-элемента устойчивая степень окисления сверху вниз в подгруппе возрастает?

17. Какие элементы входят в IIIB группу?

18. В чем особенность электронного строения атомов элементов IIIB группы?

19. Сравните элементы IIIA и IIIБ групп. Какие особенности можно при этом отметить?

20. Как изменяются радиусы, энергия ионизации и другие свойства в ряду $B – Al – Sc – Y – La – Ac$?

21. Как получают металлы подгруппы скандия?

22. Как изменяется химическая активность в ряду $Sc – Y – La – Ac$? Подтвердите примерами.

23. Как элементы подгруппы скандия относятся к кислотам и щелочам?

24. Какими свойствами обладают оксиды элементов IIIB группы?

25. Как изменяются свойства в ряду гидроксидов $Sc(OH)_3 – Y(OH)_3 – La(OH)_3 – Ac(OH)_3$?

26. Где применяются элементы подгруппы скандия и их соединения?

27. Какие элементы входят в IVB группу?

28. Как получают титан, цирконий и гафний?

29. Какие степени окисления проявляют элементы IVB группы?

30. Почему наблюдается большое сходство всех свойств циркония и гафния, а также их соединений?

31. Какой тип гибридизации АО центрального атома в соединениях типа MCl_4?

32. Как изменяются радиусы атома, энергия ионизации и другие свойства в ряду *Ti – Zr – Hf*?

33. Какая общая закономерность для побочных подгрупп начинает выполняться начиная с IVB группы?

34. Сравните характер изменения свойств в подгруппах скандия и титана. В чем отличие? Почему?

35. Как влияют на физические свойства *Ti, Zr* и *Hf* примеси *N, C, O, H*?

36. Оцените химическую активность *Ti, Zr* и *Hf*. Какие закономерности можно выделить?

37. Как *Ti, Zr* и *Hf* относятся к кислотам и щелочам?

38. Как получают металлические *Ti, Zr* и *Hf*?

39. Почему после поглощения водорода, кислорода, азота титан, цирконий и гафний становятся твердыми и хрупкими?

40. Какие оксиды известны для титана? Охарактеризуйте их свойства.

41. Как изменяются устойчивость и другие свойства в ряду TiO_2 – ZrO_2 – HfO_2?

42. Какими свойствами обладают гидроксиды $M(OH)_4$ элементов IVB группы?

43. Как изменяются окислительно-восстановительные свойства соединений титана в зависимости от степени окисления металла?

44. Приведите пример производных титанила.

45. Какими свойствами обладают галогениды титана, циркония и гафния?

46. Где используются металлы IVB группы и их соединения?

ТЕМА 10

Подгруппы ванадия и хрома

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов VB группы;
2) нахождение в природе, способы получения и свойства ванадия, ниобия и тантала;
3) соединения элементов (II, III, IV, V), способы получения, свойства, кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов, соли;
4) галогениды и оксогалогениды элементов (IV, V), их свойства; химическая связь в этих соединениях;
5) оксованадиевые ионы; ванадаты, ниобаты, танталаты; способы их получения и свойства;
6) применение ванадия, ниобия, тантала и их соединений;
7) общая характеристика элементов VIB группы;
8) нахождение в природе, получение и свойства хрома, молибдена и вольфрама;
9) соединения хрома (II, III), способы получения и свойства;
10) кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов хрома (II, III), способы их получения и свойства;
11) соли хрома (III), получение и свойства; квасцы, хромиты;
12) комплексные соединения хрома (III), их строение, изомерия;
13) триоксид хрома, его свойства; хромовые кислоты; хроматы и дихроматы; их взаимные переходы; получение и свойства;
14) краткие сведения о соединениях молибдена и вольфрама; кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов; вольфраматы и молибдаты, способы получения и свойства;
15) изополи- и гетерополикислоты молибдена и вольфрама, их соли;
16) применение простых веществ и соединений элементов VIB группы.

В VB группу входят ванадий *V*, ниобий *Nb* и тантал *Ta*. Электронная конфигурация невозбужденных атомов *V*, *Nb* и *Ta*: $ns^2(n-1)d^3$ (валентные электроны); в атоме ниобия энергетически более выгодной является конфигурация $[Kr]4d^4 5s^1$, т.е. происходит «провал» одного 5s-электрона на 4d-орбиталь. Наличие пяти валентных электронов обусловливает проявление максимальной степени окисления +5. У ниобия и

тантала она является самой устойчивой в их соединениях, например, Nb_2O_5, NbF_5, $TaCl_5$ и др. Степень окисления +5 у ванадия стабильна только в соединениях с фтором и кислородом: VF_5, V_2O_5, VOF_3. В обычных условиях наиболее устойчивой для ванадия является степень окисления +4. Соединения V(V) проявляют окислительные свойства, а Nb и Ta в степени окисления +4 – восстановительные.

Низкие степени окисления +2 и +3 среди элементов VB группы обнаружены только в соединениях ванадия, которые проявляют сильнейшие восстановительные свойства. С увеличением степени окисления от +2 до +5 происходит усиление кислотных свойств оксидов и гидроксидов: VO и $V(OH)_2$ проявляют основные свойства, V_2O_3 и VO_2 - амфотерные с преобладанием основных свойств, V_2O_5 и $V_2O_5 \cdot xH_2O$ - кислотные.

Ниобий и тантал не образуют простых солей типа нитратов и сульфатов, но так же, как и ванадий, являются активными комплексообразователями. Координационные числа ванадия равны 4 и 6, ниобия и тантала – 7 и 8. Основные характеристики элементов VB группы приведены в табл. 10.1

Металлический радиус ванадия заметно меньше, чем ниобия, а при переходе от ниобия к танталу радиус практически не изменяется, несмотря на то, что у тантала появляется новый электронный слой. Это результат лантаноидного сжатия: у ниобия и тантала условные радиусы ионов $Э^{+5}$ одинаковы, что обусловливает большое сходство химических свойств соединений этих элементов в степени окисления +5.

Первая энергия ионизации возрастает от ванадия к ниобию незначительно (на 0,14 эВ), а при переходе от ниобия к танталу более резко (на 1,01 эВ). Это связано с проявлением эффекта проникновения $6s^2$-электронов под экран $4f^{14}$-электронов у тантала. Суммарная энергия ионизации, соответствующая потере пяти валентных электронов, в ряду $V - Nb - Ta$ уменьшается, что объясняет увеличение стабильности максимальной степени окисления +5, а также нарастание металлических свойств в этом ряду.

Несмотря на то, что ванадий входит в состав более 65 минералов, он относится к рассеянным элементам и самостоятельных рудных месторождений не образует. Обычно он сопутствует другим элементам в полиметаллических рудах и содержится в высокосернистых нефтях. Наиболее важные его минералы – патронит VS_2, ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Ниобий и тантал почти всегда встречаются совместно, чаще всего в составе ниобат-танталовых минералов типа $\overset{+2}{M}\,Э_2O_6 (M = Fe,\ Mn))$.

Таблица 10.1

Сведения о d-элементах VB группы

Свойство	*V*	*Nb*	*Ta*
Металлический радиус, нм	0,134	0,145	0,146
Условный радиус иона $Э^{5+}$, нм	0,040	0,066	0,066
Энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^+$, эВ	6,74	6,88	7,89
Суммарная энергия ионизации $Э^0 \rightarrow Э^{5+}$, эВ	169,23	134,66	120,73
Электроотрицательность	1,9	1,7	1,6
$T_{пл}$, К	2193	2773	2287
$T_{кип}$, К	3673	5200	~5773
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	5,96	8,57	16,6
$\varphi^0(Э_p^{3+}/Э)$, В	–0,835	–1,099	–
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$6{,}0\cdot 10^{-3}$	$2{,}0\cdot 10^{-4}$	$1{,}8\cdot 10^{-5}$

Ванадий, ниобий и тантал в виде простых веществ представляют собой тугоплавкие металлы серого цвета с центрированной кубической решеткой, физико-химические свойства ванадия, ниобия и тантала существенно зависят от их чистоты. Чистые металлы достаточно пластичны, а присутствие примесей (*O, H, N, C*) превращает металлы в твердые и хрупкие вещества.

В обычных условиях *V* и особенно *Nb* и *Ta* химически устойчивы. Лучше всего они растворяются в смесях кислот, одна из которых является окислителем, а другая – участвует в процессе комплексообразования. Универсальным реагентом, растворяющим все три металла, является смесь азотной и плавиковой кислот

$$3\overset{0}{Э} + 21HF + 5HNO_3 = 3H_2[\overset{+5}{Э}F_7] + 5NO + 10H_2O.$$

В ряду *V – Nb – Ta* химическая активность существенно уменьшается. Если ванадий может реагировать с плавиковой кислотой, с кислотами-окислителями и с царской водкой, то ниобий и тантал вполне устойчивы не только в индивидуальных кислотах-окислителях, но и в царской водке. В растворах щелочей все три металла вполне устойчивы, однако с расплавами щелочей в присутствии окислителей они взаимодействуют достаточно активно

$$4\overset{0}{Э} + 12KOH + 5O_2 = 4K_3\overset{+5}{Э}O_4 + 6H_2O$$

При нагревании металлы окисляются кислородом до $Э_2O_5$, фтором – до $ЭF_5$. При высокой температуре они реагируют также с хлором, азотом, углеродом и др.

Процесс получения этих металлов является многостадийным. Вначале руды, содержащие ванадий и его аналоги, обогащают, концентрируют, затем переводят в оксиды, галогениды или комплексные соединения и восстанавливают

$$V_2O_3 + 3Ca = 3CaO + V$$

$$K_2[NbF_7] + 5Na = 2KF + 5NaF + Nb$$

Ниобий и тантал получают также электролизом $Э_2O_5$ в расплавленных комплексных фторидах $\left(K_2[TaF_7], K_2[NbF_7]\right)$. Металлы высокой степени чистоты получают разложением иодидов.

Для технических целей обычно выплавляют феррованадий, феррониобий и ферротантал.

Для элементов подгруппы ванадия так же, как и для других d-элементов характерно образование металлических и металлоподобных соединений. Такие соединения образуются, например, при насыщении порошкообразных *V, Nb* и *Ta* водородом, кислородом, азотом. На начальном этапе образуются твердые растворы, в которых неметаллы переходят в атомарное состояние и их электроны участвуют в построении d-зоны металлического кристалла. При нагревании растворимость неметаллов возрастает и при этом изменяется характер химической связи и свойства образуемых соединений. Рассмотрим схему образования оксидов на примере ниобия

$$Nb + O_2 \rightarrow \underset{\substack{твердый \\ раствор}}{Nb - O} \rightarrow Nb_2O \rightarrow NbO \rightarrow NbO_2 \rightarrow Nb_2O_5$$

По свойствам Nb_2O - металлическое соединение.

Оксид NbO (серого цвета) – соединение переменного состава (нестехиометрическое соединение $NbO_{0,98-1,04}$) с металлическим блеском и металлической проводимостью. Диоксид NbO_2 (черного цвета) также является нестехиометрическим соединением $\left(NbO_{1,9-2,09}\right)$, но уже полупроводник. И, наконец, Nb_2O_5 имеет более или менее постоянный состав и электронной проводимостью не обладает.

Из производных, в которых элементы подгруппы ванадия проявляют степени окисления +2 и +3, относительно более устойчивы соединения ванадия.

Оксид ванадия (II) VO $\left(VO_{0,9-1,2}\right)$ - вещество серого цвета, обладает металлическим блеском и сравнительно высокой электрической проводи-

мостью. Получают его восстановлением V_2O_5 в токе водорода. С водой VO не взаимодействует, реагирует с разбавленными кислотами как основное соединение

$$VO + 2HCl = VCl_2 + H_2O.$$

Ион $\left[V\left(H_2O\right)_6\right]^{2+}$ имеет фиолетовую окраску и поэтому кристаллогидраты и растворы солей V(II) окрашены в фиолетовый цвет. Соединения V(II) – сильные восстановители и поэтому фиолетовые растворы производных $\left[V\left(H_2O\right)_6\right]^{2+}$ легко окисляются до $\left[V\left(H_2O\right)_6\right]^{3+}$ и их окраска становится зеленой. В отсутствии окислителей (например, кислорода воздуха) растворы соединений V(II) постепенно разлагают даже воду с выделением водорода

$$2VCl_2 + 2H_2O = 2V\left(OH\right)Cl_2 + H_2\uparrow.$$

Оксид ванадия (III) V_2O_3 $\left(VO_{1,60-1,80}\right)$ – черного цвета вещество, имеет кристаллическую решетку типа корунда, обладает амфотерными свойствами, но с преобладанием основных свойств. В воде не растворяется, но взаимодействует с кислотами

$$V_2O_3 + 6H_3O^+ + 3H_2O = 2\left[V\left(H_2O\right)_6\right]^{3+}.$$

Ион $\left[V\left(H_2O\right)_6\right]^{3+}$ и кристаллогидраты окрашены в зеленый цвет. Известны также $V\left(OH\right)_3$ - амфотерное соединение, тригалогениды ванадия VX_3 и их комплексные производные.

Производные ванадия (III) – сильные восстановители. В растворах они легко окисляются кислородом воздуха до производных V(IV), а тригалогениды при нагревании диспропорционируют

$$2\overset{+3}{V}Cl_{3(T)} = \overset{+2}{V}Cl_{2(T)} + \overset{+4}{V}Cl_{4(Г)}$$

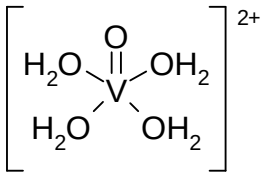
Степень окисления +4 наиболее характерна для ванадия. Из производных V(IV) известны синий VO_2 $\left(VO_{1,8-2,17}\right)$, коричневый VF_4, красно-бурая жидкость VCl_4, а также оксогалогениды типа VOX_2. Диоксид VO_2 образуется при осторожном восстановлении V_2O_5 водородом, а VCl_4 – при окислении ванадия хлором.

В ряду соединений *V*(II) – *V*(III) – *V*(IV) наблюдается усиление кислотных свойств и ослабление основных. У соединений *V*(IV) кислотные свойства проявляются более отчетливо, но амфотерные еще сохраняются

$$4VO_2 + 2KOH = K_2\left[V_4O_9\right] + H_2O$$

$$VO_2 + 2H_3O^+ + 2H_2O = \left[VO\left(H_2O\right)_5\right]^{2+}$$

Ион $\left[VO\left(H_2O\right)_5\right]^{2+}$ (светло-коричневого цвета) отличается высокой устойчивостью, т.к. связь VO близка к двойной



Этот ион в сокращенной форме записывают VO^{2+}. Он остается неизменным в ходе различных реакций и может входить в состав как катионных, так и анионных комплексов.

Тетрагалогениды ванадия легко гидролизуются. Например, VCl_4 в воде мгновенно переходит в $VOCl_2$

$$VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$$

Характерность степени окисления +5 в подгруппе ванадия сверху вниз возрастает, и поэтому устойчивость соединений в ряду *V*(V) - *Nb*(V) - *Ta*(V) также возрастает. Об этом свидетельствуют значения $\Delta_r G^\circ_{298}$ при сравнении однотипных соединений. Например, для оксидов

Оксид	$V_2O_{5(T)}$	$Nb_2O_{5(T)}$	$Ta_2O_{5(T)}$
$\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж/моль	–1427	–1776	–1908

Из бинарных соединений ванадия известны лишь оксид V_2O_5 и фторид VF_5, тогда как для *Nb* и *Ta* известны и все другие галогениды $ЭX_5$.

Для *Э*(V), кроме того, характерны оксогалогениды типа $ЭOX_3$. Все указанные соединения типично кислотные. Им соответствуют анионные комплексы

Соединение	$ЭF_5$	$ЭOF_3$	$Э_2O_5$
Анионный комплекс	$\left[ЭF_6\right]^-$	$\left[ЭOF_5\right]^{2-}$	$\left[ЭOF_5\right]^{3-}$ и $\left[ЭO_3\right]^-$

Для *V*(V) наиболее типичны координационные числа 4 и 6, а для *Nb*(V) и *Ta*(V) – 6 и 7, а иногда 8.

Оксиды красный V_2O_5, белые Nb_2O_5 и Ta_2O_5 - тугоплавкие кристаллические вещества. В ряду $V_2O_5 - Nb_2O_5 - Ta_2O_5$ устойчивость возрастает, а химическая активность уменьшается. Если V_2O_5 довольно легко растворяется в щелочах, а в кислотах – при длительном нагревании, то оксиды *Nb*(V) и *Ta*(V) в воде и кислотах практически не растворяются, а со щелочами реагируют только при сплавлении.

Оксованадаты (V), оксониобаты (V) и оксотанталаты (V) – кристаллические вещества сложного состава и строения, которые можно получить, например, при взаимодействии оксидов со щелочами

$$Э_2O_5 + 2KOH = 2KЭO_3 + H_2O.$$

Простейшие по составу $\overset{+1}{M}ЭO_3$ и $\overset{+1}{M}_3ЭO_4$. Из ванадатов наибольшее значение имеет NH_4VO_3 – исходное вещество для получения других соединений ванадия, например

$$2NH_4VO_3 \overset{t^\circ}{=} V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$$

Кислоты, действуя на растворы оксованадатов, вызывают полимеризацию ванадат-ионов вплоть до образования осадка $V_2O_5 \cdot xH_2O$. При этом происходит изменение окраски от почти бесцветного VO_4^{3-} до оранжевого $V_2O_5 \cdot xH_2O$.

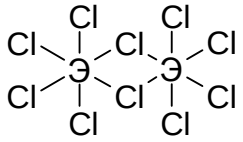
Пентагалогениды $ЭX_5$ - ковалентные соединения, легкоплавки, летучи, химически активны, легко гидролизуются, кислотные по своей природе, водой разлагаются с образованием аморфных гидратированных оксидов

$$2ЭX_5 + 5H_2O = Э_2O_5 + 10HX$$

При взаимодействии с основными галогенидами образуют комплексные соединения

$$KF + VF_5 = K[VF_6];\ 2KF + TaF_5 = K_2[TaF_7]$$

Ниобий и тантал образуют ковалентные пентагалогениды со всеми галогенами, а ванадий – только с фтором VF_5. Одиночные молекулы $ЭX_5$ имеют структуру тригональной бипирамиды. Наличие у рассматриваемых элементов d-орбиталей способствует образованию галогенидами димерных и тетрамерных молекул, например



Оксогалогениды $ЭOX_3$ - обычно твердые вещества, в большинстве летучие, а $VOCl_3$ - жидкость. Они легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов $Э_2O_5 \cdot xH_2O$ и галогенводородов HX

$$2ЭOX_3 + 3H_2O = Э_2O_5 + 6HX\ .$$

Вступают во взаимодействие с основными галогенидами

$$2KF + VOF_3 = K_2[VOF_5].$$

Производные ванадия (V) в кислой среде проявляют окислительные свойства, например

$$V_2O_5 + 6HCl_{конц.} = 2VOCl_2 + Cl_2 + 3H_2O\,.$$

Ванадий, ниобий и тантал широко используются в современной технике. Около 95 % ванадия применяется в металлургии в качестве легирующей добавки к сталям для придания им ковкости и высокого сопротивления удару. Ниобий и тантал придают сталям высокую коррозионную и термическую устойчивость. Кроме того, ниобий используют в радиотехнике, производстве рентгеновской и радиолокационной аппаратуры. Тантал применяется в химической промышленности в качестве коррозионноустойчивого материала и катализатора при получении искусственных алмазов, в хирургии (для соединения сухожилий, кровеносных сосудов, нервов), в промышленности синтетических волокон (фильеры). Сплавы ниобия и тантала используются при производстве сверхпроводящих материалов, а также в реактивной и космической технике.

Соединения ванадия используют в качестве катализаторов при производстве H_2SO_4, окислении спирта, гидрогенизации олефинов, получении фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т.д. Карбиды ниобия и тантала применяют в качестве исключительно термостойких и твердых материалов.

В состав VIB группы входят d-элементы: хром *Cr*, молибден *Mo* и вольфрам *W*. В невозбужденном состоянии в атомах *Cr* и *Mo* наблюдается «провал» одного ns-электрона на (n – 1)d-подуровень, в результате чего формируется стабильная конфигурация d^5. Наличие у вольфрама особо устойчивой конфигурации $6s^2$ и полностью завершенной $4f^{14}$-оболочки препятствует «провалу» s-электрона. Поэтому валентные электронные конфигурации для элементов подгруппы хрома имеют вид

$$Cr\text{ - }[Ar]3d^5 4s^1,\ Mo\text{ - }[Kr]4d^5 s^1,\ W\text{ - }[Xe]4f^{14}5d^4 6s^2$$

Наиболее важные характеристики элементов и простых веществ приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Сведения о d-элементах VIB группы

Свойства	*Cr*	*Mo*	*W*
Металлический радиус, нм	0,127	0,139	0,140
Условный радиус иона $Э^{6+}$, нм	0,035	0,065	0,065
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{+}$, эВ	6,8	7,1	8,0
Суммарная энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{6+}$, эВ	267,5	225,9	190,4
Электроотрицательность	1,6	1,8	1,7
$T_{пл}$, К	2148	2893	3663
$T_{кип}$, К	2953	4903	5953
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	7,19	10,22	19,35
$\varphi^0(Э^{3+}/Э)$, В	–0,744	–0,20	–
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$8{,}0\cdot 10^{-3}$	$6{,}0\cdot 10^{-5}$	$1{,}0\cdot 10^{-5}$

Как видно из приведенных данных, в ряду *Cr – Mo – W* первые энергии ионизации возрастают вследствие уплотнения электронных оболочек атомов, в особенности при переходе от *Mo* к *W*. В результате лантаноидного сжатия (d-, f-сжатия) атомные и ионные радиусы молибдена и вольфрама практически одинаковы и поэтому по свойствам ближе друг к другу, чем к хрому. Характер изменения суммарной энергии ионизации в ряду *Cr – Mo – W* объясняет повышение стабильности максимальной положительной степени окисления +6 в этом ряду (см. табл. 10.2).

Для хрома характерны степени окисления +3 и в меньшей мере +6, а для молибдена и вольфрама, как и для других 4d- и 5d-элементов, наиболее характерна высшая степень окисления, т.е. +6. Возможны также соединения хрома и его аналогов со степенью окисления 0, +1, +2, +4, +5.

Для хрома, молибдена и вольфрама наиболее типичны координационные числа 6 и 4. Известны также производные, в которых координационное число *Mo* и *W* достигает 8.

Как и в случае других d-элементов, при низких степенях окисления для хрома более характерны катионные комплексы, а при высоких – анионные комплексы.

В природе хром и вольфрам находятся в виде соединений с кислородом, а молибден - с серой. Из минералов наибольшее значение имеют $Fe(CrO_2)_2$ - хромистый железняк; MoS_2 - молибденит; $CaWO_4$ - шеелит, $(Fe, Mn)WO_4$ - вольфрамит.

В компактном виде *Cr, Mo* и *W* – плотные серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления; они являются наиболее тугоплавкими в своих d-рядах. Вольфрам вообще является самым тугоплавким из всех металлов. Повышение температуры плавления в ряду *Cr – Mo – W* объясняется усилением в металлическом кристалле ковалентной связи за счет d-электронов.

На свойства металлов существенное влияние оказывают примеси. Так, технический хром трудно поддается прокату, в то время как чистый хром пластичен.

В относительно чистом виде металлы получают с помощью алюмотермии для хрома и водородного восстановления для молибдена и вольфрама

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3;\ \ Э O_3 + 3H_2 = Э + 3H_2O\,.$$

Для металлургии металлы получают в виде сплава с железом – феррохром (~ 60 % *Cr*), ферромолибден, ферровольфрам.

Хром, молибден и вольфрам довольно инертны в химическом отношении. В обычных условиях они устойчивы по отношению к воде и кислороду воздуха, потому что покрыты плотной химически устойчивой оксидной пленкой. Хром реагирует с разбавленными HCl и H_2SO_4, так как в этих условиях пассивирующая пленка поверхностного оксида (близка по составу Cr_2O_3) постепенно разрушается. У молибдена и вольфрама коррозионная устойчивость в кислых средах резко возрастает, поскольку состав их пассивирующих пленок близок к кислотообразующим оксидам (MoO_3 и WO_3). Они растворяются в расплавах щелочей в присутствии окислителей и горячей смеси $HNO_3 + HF$

$$Э + 3NaNO_3 + 2NaOH = Na_2ЭO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$$

$$Э + 6HNO_3 + 8HF = H_2\left[ЭF_8\right] + 6NO_2 + 6H_2O\,.$$

В концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 хром пассивирует. При нагревании мелкораздробленных *Cr, Mo* и *W* происходит довольно легкое их окисление многими неметаллами. Например, в атмосфере кислорода они сгорают с образованием оксидов с устойчивыми степенями окисления металлов

$$Cr_{(т)} + 3/2O_{2(г)} = Cr_2O_{3(т),}\ \ \Delta_r G^\circ_{298} = -1059 \text{ кДж}$$

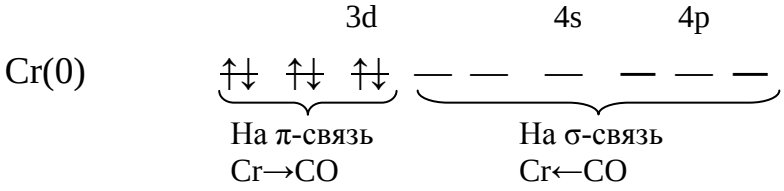
$$Mo_{(т)} + 3/2O_{2(г)} = MoO_{3(т)},\ \Delta_r G^\circ_{298} = -668 \text{ кДж}$$

$$W_{(т)} + 3/2O_{2(г)} = WO_{3(т)},\ \Delta_r G^\circ_{298} = -764 \text{ кДж}$$

Хром при высоких температурах растворяет водород, а молибден и особенно вольфрам водород практически не поглощают.

Нулевую степень окисления хром, молибден и вольфрам имеют в соединениях с оксидом углерода (II) - карбонилах. **Карбонилы** - диамагнитные бесцветные кристаллические вещества, синтезируемые, как и большинство карбонилов, обработкой металлов газообразным (под давлением) *CO*.

Атомам хрома и его аналогов в карбонилах приписывают электронную конфигурацию d^6



Структура молекул $\left[M\left(CO\right)_6\right]$ октаэдрическая, что соответствует d^2sp^3-гибридизации атомных орбиталей центрального атома.

Для хрома (II) известно ограниченное число бинарных соединений, в частности, дигалогениды CrX_2 и оксид CrO (черный). Эти соединения, а также $Cr\left(OH\right)_2$ (желтый) проявляют основные свойства и являются достаточно сильными восстановителями. В растворах они легко окисляются кислородом воздуха, а в отсутствии окислителя даже восстанавливают воду

$$4CrCl_2 + 18H_2O + O_2 = 4\left[Cr\left(H_2O\right)_4 Cl_2\right]OH$$

$$2CrCl_2 + 10H_2O \xrightarrow{\tau} 2\left[Cr\left(H_2O\right)_4 Cl_2\right]OH + H_2\uparrow$$

Соединения *Cr*(II) получают восстановлением соединений *Cr*(III), например водородом в момент его выделения в растворе или нагреванием в атмосфере H_2.

Наиболее устойчивой степенью окисления хрома является +3. Координационное число хрома (III) равно шести, а его структурные единицы имеют форму октаэдров. Большинство соединений хрома (III) интенсивно окрашены.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 - темно-зеленого цвета порошок, нерастворимый в воде, кислотах и щелочах. Для превращения его в водорастворимое соединение используют обычно предварительное сплавление с $K_2S_2O_7$ или щелочью

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \xrightarrow{\text{сплавление}} Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow$$

По кристаллической структуре Cr_2O_3 подобен оксиду алюминия (корунду) и также является амфотерным оксидом.

Получают Cr_2O_3 синтезом из простых веществ, а также термическим разложением гидроксида, дихромата аммония или восстановлением дихроматов щелочных металлов углеродом или серой

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + S \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + K_2SO_4$$

Так как Cr_2O_3 нерастворим в воде, его **гидроксид** $Cr(OH)_3$ можно получить, например, действуя раствором аммиака на раствор соли *Cr* (III)

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_3 \cdot H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4.$$

При этом образуется серо-голубой аморфный осадок переменного состава $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$, который хорошо растворяется в кислотах и щелочах, переходя в катионные и анионные комплексы по схеме

$$\underset{\text{сине-фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} \xrightarrow[H_3O^+]{OH^-} \underset{\text{серо-голубой осадок}}{Cr(OH)_3} \xrightarrow[H_3O^+]{OH^-} \underset{\text{изумрудно-зеленый}}{[Cr(OH)_6]^{3-}}$$

Со временем и особенно при нагревании $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ вследствие структурных изменений теряет активность. В растворе соли хрома (III) в большей или меньшей степени гидролизуются с образованием гидроксоаквакомплексов $\left[Cr(OH)(H_2O)_5\right]^{2+}$, $\left[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8\right]^{4+}$, которые в дальнейшем могут участвовать в процессе полимеризации.

При попытке получить в водном растворе по обменным реакциям Cr_2S_3 и $Cr_2(CO_3)_3$ образуется гидроксид вследствие гидролиза

$$2Cr^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow.$$

Из водных растворов соли хрома (III) выделяются в виде кристаллогидратов, например, фиолетовые $CrCl_3 \cdot 6H_2O, CrBr_3 \cdot 6H_2O$, сине-фиолетовые квасцы $\overset{+1}{M}Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и др.

Наиболее типичной степенью окисления для молибдена и вольфрама и одной из важнейших для хрома является +6. Эта степень окисления проявляется в галогенидах, оксогалогенидах, оксидах и отвечающих им анионных комплексах.

В ряду однотипных производных *Cr*(VI) – *Mo*(VI) – *W*(VI) устойчивость заметно повышается. Если для хрома (VI) относительно устойчивы лишь CrO_3 и оксогалогениды CrO_2Cl_2 и CrO_2F_2, то для молибдена (VI) и вольфрама (VI) характерны, кроме этого, фториды $ЭF_6$, хлориды $MoCl_6$, WCl_6, бромид WBr_6, оксогалогениды $ЭOX_4$, сульфиды $ЭS_3$.

Белый MoO_3 **и желтый** WO_3 получают непосредственным термическим окислением металлов газообразным кислородом, а **темно-красный** CrO_3 при действии на раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ концентрированной серной кислоты

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CrO_3 + H_2O.$$

При нагревании CrO_3 легко разлагается с выделением кислорода, а MoO_3 и WO_3 в газовую фазу переходят без разложения. Оксид хрома (VI) – энергичный окислитель и со многими веществами может реагировать со взрывом. Он очень ядовит!

В отличие от MoO_3 и WO_3 триоксид хрома CrO_3 легко растворяется в воде с образованием сильной хромовой кислоты $K_{к1} = 1,6 \cdot 10^{-1}$, $K_{к2} = 3,2 \cdot 10^{-7}$

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$

Кислотная природа MoO_3 и WO_3 проявляется при растворении в щелочах

$$ЭO_3 + 2KOH = K_2ЭO_4 + H_2O$$

Молибденовую H_2MoO_4 и вольфрамовую H_2WO_4 кислоты получают из солей. Обычно соли хромовой кислоты окрашены в желтый цвет, соответствующий иону CrO_4^{2-}, соли молибденовой и вольфрамовой кислот бесцветны.

Одной из характерных особенностей элементов VIB группы в высшей степени окисления является способность к образованию полимерных соединений. Для *Mo* (VI) и *W* (VI) известны многочисленные производные полимерных оксоанионов весьма сложного состава и строения. При дейст-

вии щелочей на $H_2MoO_4\left(H_2WO_4\right)$ или при сплавлении $MoO_3\left(WO_3\right)$ со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы)

$$MoO_3 + 2NaOH = Na_2MoO_4 + H_2O$$
$$3MoO_3 + 2NaOH = Na_2Mo_3O_{10} + H_2O$$

Изополисоединения *Mo* (VI) имеют различный состав, например, известны $\overset{+}{M}_2 Mo_nO_{3n+1}$ (n = 2, 3, 4), $\overset{+}{M}_6 Mo_nO_{3n+3}$ (n = 6, 7), $\overset{+}{M}_4\left(Mo_8O_{26}\right)$. Еще более разнообразные изополисоединения образует вольфрам. Различные изополисоединения получаются также при добавлении к растворам $\overset{+}{M}_2 MoO_4(\overset{+1}{M}_2\ WO_4)$ кислот. При этом состав изополисоединений зависит от условий (температура, концентрация раствора, pH, длительность воздействия).

Для *Mo* и *W* характерно образование гетерополикислот, т.е. поликислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена (или вольфрама), еще другой элемент (фосфор, кремний, бор, теллур и др.). Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси двух или нескольких простых солей. Например, Na_2MoO_4 и Na_2SiO_3 или при смешивании соответствующих кислот

$$12Na_2ЭO_4 + Na_2SiO_3 + 22HNO_3 = Na_4\left[SiЭ_{12}O_{40}\right] + 22NaNO_3 + 11H_2O$$

Реакции образования гетерополисоединений используются в аналитической химии, например, для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей

$$H_3PO_4 + 12\left(NH_4\right)_2 MoO_4 + 21HNO_3 =$$
$$= \underset{\textit{молибденовая}}{\left(NH_4\right)_3 H_4\left[P\left(Mo_2O_7\right)_6\right]}\downarrow + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$
$$\textit{синь}$$

Способность иона CrO_4^{2-} к полимеризации выражена в меньшей степени, тем не менее известны, например, $K_2Cr_2O_7$ – дихромат, $K_2Cr_3O_{10}$ – трихромат, $K_2Cr_4O_{13}$ – тетрахромат. Все они содержат анионы, образованные тетраэдрами, соединенными в цепь. Полихроматы образуются при действии кислот на хроматы.

Наибольшее значение имеют дихроматы, которые в отличие от желтых хроматов имеют красно-оранжевую окраску и лучше растворимы в воде.

Взаимные переходы хромата и дихромата можно выразить уравнением обратимой реакции

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \Leftrightarrow 2HCrO_4^- \Leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O\,.$$

Это равновесие очень подвижно и может быть смещено при изменении характера среды или прибавлении ионов Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ag^{+} вследствие осаждения менее растворимых хроматов.

Соединения хрома (VI) – сильные окислители. В окислительно-восстановительных реакциях они переходят в производные хрома (III)

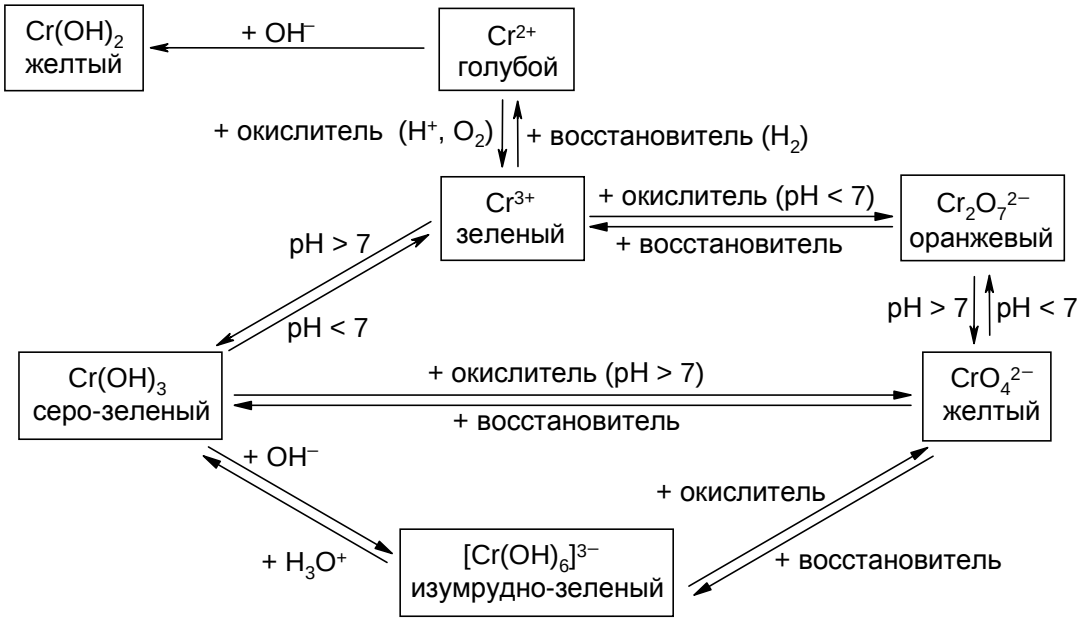
$$K_2Cr_2O_7 + 3K_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2\left(SO_4\right)_3 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3\left(NH_4\right)_2 S + H_2O = 2Cr\left(OH\right)_3 \downarrow + 3S + 6NH_3 \uparrow + 2KOH$$

$$2K_2CrO_4 + 3\left(NH_4\right)_2 S + 2KOH + 2H_2O = 2K_3\left[Cr\left(OH\right)_6\right] + 3S + 6NH_3 \uparrow$$

Окислительные свойства производных *Mo* (VI) и *W* (VI) проявляются лишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями. Таким образом в ряду соединений *Cr*(VI) – *Mo*(VI) – *W*(VI) ослабевают окислительные и кислотные свойства.

Взаимные переходы для различных степеней окисления хрома можно представить в виде следующей схемы



Из приведенной схемы видно, что для таких переходов важное значение имеет характер среды (pH).

Хром, молибден, вольфрам и их соединения широко используются в различный отраслях техники. Металлы применяются в качестве легирующих добавок к сталям. Введение в сталь более 13 % хрома делает ее нержавеющей. Стали, содержащие хром, молибден, вольфрам, отличаются

высокой жаропрочностью, твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью. Сплав хрома (20 %) и никеля (80 %) называется нихром и используется для изготовления электронагревательных приборов.

Молибден - незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок и впаивается в стекло. Большая часть вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания. Оба металла используются также в различных лабораторных приборах для создания высоких температур. Например, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, дает ~ 2500 °С.

Карбиды WC и MoC очень тверды и из сталей, содержащих их кристаллы, изготавливают резцы, сверла и т.д.

Большое практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие *Cr*, *Mo*, *W*, в том числе керметы (керамика + металл).

Широко используют соединения хрома, молибдена и вольфрама. Бихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах, хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ используют в качестве дубителя кожи и в медицине, Cr_2O_3, $PbCrO_4$, $ZnCrO_4$ служат пигментами лаков и красок, Cr_2O_3 входит в состав полировочных паст в качестве абразива. Для мытья посуды в химических лабораториях используют хромовую смесь, состоящую из $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4.

Многие соединения *Cr*, *Mo*, *W* применяют в качестве катализаторов, а MoS_2 - важный полупроводниковый материал.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем особенность электронной конфигурации атома ниобия?
2. Какие степени окисления могут проявлять элементы VB группы?
3. Как зависят кислотно-основные свойства от степени окисления элементов VB группы?
4. С помощью табл. 10.1 дайте характеристику элементам VB группы.
5. Что представляют собой *V*, *Nb* и *Ta* в виде простых веществ? Как зависят их свойства от степени чистоты?
6. Как изменяется химическая активность в ряду *V* – *Nb* – *Ta*?
7. Как получают *V*, *Nb* и *Ta*?
8. В каких случаях образуются металлические и металлоподобные соединения *V*, *Nb* и *Ta*?

9. Какими свойствами обладают оксид и другие соединения ванадия (II)?

10. Приведите примеры соединений ванадия (III). Какими свойствами они обладают?

11. Приведите примеры соединений ванадия (IV). Какими свойствами они обладают?

12. Как изменяются восстановительные и кислотно-основные свойства в ряду соединений *V* (II) – *V* (III) – *V* (IV)?

13. Изобразите графическую формулу иона $\left[VO\left(H_2O\right)_5\right]^{5+}$.

14. Какими свойствами обладают тетрагалогениды ванадия?

15. Как изменяется устойчивость в ряду соединений *V* (V) – *Nb* (V) – *Ta* (V)?

16. Какие координационные числа характерны для *V*(V), *Nb*(V) и *Ta*(V)?

17. Какими свойствами обладают оксиды ванадия (V), ниобия (V) и тантала (V)?

18. Приведите сведения о получении и свойствах оксованадатов (V), оксониобатов (V) и оксотанталатов (V).

19. Какими свойствами обладают пентагалогениды ванадия, ниобия и тантала?

20. Какие свойства проявляют производные ванадия (V)?

21. Где используются *V*, *Nb* и *Ta* и их соединения?

22. Дайте общую характеристику электронному строению атомов элементов VIB группы.

23. С помощью табл. 10.2 дайте общую характеристику элементов VIB группы.

24. Как объяснить наблюдаемый характер изменения радиусов и $E_{и1}$ в ряду *Cr* – *Mo* – *W*?

25. Как объяснить повышение стабильности степени окисления +6 в ряду *Cr* – *Mo* – *W*?

26. Какие степени окисления и координационные числа возможны для *Cr*, *Mo*, *W*? Какие из них являются наиболее характерными?

27. Приведите информацию о нахождении в природе *Cr*, *Mo* и *W*?

28. Какими свойствами обладают простые вещества *Cr*, *Mo* и *W*?

29. Почему в ряду *Cr* – *Mo* – *W* возрастает температура плавления? В чем особенность связи в этих металлах?

30. Как влияют примеси на свойства *Cr*, *Mo* и *W*?

31. Как получают *Cr*, *Mo* и *W* в промышленности?

32. Как относятся к кислотам *Cr*, *Mo* и *W*?

33. Что является причиной высокой коррозионной устойчивости *Cr*, *Mo* и *W*?

34. Как реагируют с неметаллами *Cr*, *Mo* и *W*?

35. В каких соединениях *Cr*, *Mo* и *W* имеют степень окисления, равную нулю?

36. Какие орбитали хрома участвуют в образовании связей в его карбониле? Укажите тип гибридизации.

37. Приведите примеры соединений хрома (II). Какими свойствами они обладают?

38. Какими физическими и химическими свойствами обладают Cr_2O_3 и гидроксид хрома (III)? Как получают эти соединения?

39. Какими свойствами обладают соли хрома (III)? Приведите конкретные примеры.

40. Как изменяется устойчивость однотипных производных *Cr*(VI) – *Mo*(VI) – *W*(VI)? Почему?

41. Какими физическими и химическими свойствами обладают оксиды хрома (VI), молибдена (VI) и вольфрама (VI)? Как их получают?

42. Как получают кислоты *Cr*(VI), *Mo*(VI) и *W*(VI)? Какими свойствами они обладают?

43. Сравните способность образовывать полимерные соединения элементами VIB группы в высшей степени окисления.

44. Как получают изополисоединения *Mo*(VI) и *W*(VI)? Приведите примеры.

45. Как получают гетерополисоединения *Mo*(VI) и *W*(VI)? Приведите примеры.

46. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций с участием соединений хрома (VI).

47. Как изменяются окислительные свойства в ряду соединений *Cr*(VI) – *Mo*(VI) – *W*(VI)? Почему?

48. Приведите схему переходов для различных степеней окисления хрома. Как влияет pH среды на эти переходы?

49. Где применяются хром, молибден и вольфрам и их соединения?

ТЕМА 11

Подгруппа марганца

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов;
2) нахождение в природе, получение, свойства;
3) соединения марганца (II), (III), (IV) и рения (III), (IV), свойства оксидов и гидроксидов; соли марганца и рения, их свойства;
4) соединения марганца (VI) и рения (VI); способы получения, свойства;
5) оксид марганца (VII), марганцовая кислота и перманганаты, свойства и получение;
6) окислительно-восстановительные свойства соединений марганца различных степеней окисления и зависимость их от pH;
7) соединения рения (VII), оксид, рениевая кислота, перренаты;
8) окислительно-восстановительные свойства соединений рения в различных степенях окисления;
9) применение марганца, рения и их соединений.

Марганец *Mn*, технеций *Tc* и рений *Re* являются полными электронными аналогами с конфигурацией валентных электронов $[\cdot](n-1)d^5ns^2$. Они объединяются в подгруппу марганца или VIIB группу. Их валентная электронная конфигурация позволяет сделать предположение об относительной стабильности степени окисления +2, т.к. наполовину заполненная d-оболочка отличается повышенной устойчивостью. Это наиболее характерно для марганца потому, что в побочных подгруппах сверху вниз энергетическое различие ns и (n – 1)d-орбиталей уменьшается, а энергетическое различие 4s- и 3d-состояний наиболее заметно. Для технеция и особенно для рения энергетическое различие между (n – 1)d- и ns-орбиталями становится меньше и особая роль ns-электронов утрачивается. Максимальная положительная степень окисления +7, наоборот, становится все более характерной в ряду $Mn - Tc - Re$, т.к. суммарная энергия ионизации (удаление семи электронов из невозбужденного атома) в этом ряду уменьшается.

Для марганца характерна также степень окисления +4 и возможны степени окисления –1, +3, +5, +6. Степень окисления –1 марганцу приписывают в соединении $Na[\overset{-1}{Mn}(CO)_5]$.

Для технеция и рения устойчива степень окисления +7.

Наиболее важные характеристики элементов и простых веществ VIIB группы приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Основные сведения об элементах VIIB группы

Свойство		*Mn*	*Tc*	*Re*
Металлический радиус, нм		0,130	0,136	0,137
Условный радиус иона, нм	$Э^{4+}$	0,052	–	0,072
	$Э^{7+}$	0,046	0,056	0,056
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{+}$, эВ		7,44	7,28	7,88
Суммарная энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{7+}$, эВ		406	325	279
Электроотрицательность		1,5	1,9	1,9
$T_{пл}$, К		1517	2473	3453
$T_{кип}$, К		2353	4873	5873
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3		7,44	11,49	21,04
$\varphi^0(Э^{2+}/Э)$, *B* (для *Re* $Э^{3+}/Э$)		–1,18	0,4	0,3
Содержание в земной коре, % (мол. доли)		$3{,}2\cdot 10^{-2}$	следы	$8{,}5\cdot 10^{-9}$

Как видно из таблицы, радиус атома при переходе от марганца к технецию возрастает, что приводит к уменьшению энергии ионизации у технеция. При переходе от технеция к рению радиус атома практически не изменяется, а энергия ионизации возрастает. Это связано с заметным проникновением 6s-электронов рения под экран $4f^{14}$.

Увеличение первой энергии ионизации у рения приводит к возрастанию химической благородности этого металла по сравнению с марганцем и технецием. Значения электродных потенциалов (см. табл. 11.1) для марганца, технеция и рения свидетельствуют о том, что марганец в ряду напряжений находится до водорода и может вытеснять его из кислот.

Для марганца наиболее типичны координационные числа 6 и 4, для технеция и рения, кроме того, 7 и 8 и даже 9.

С ростом степени окисления у марганца и у его аналогов тенденция к образованию анионных комплексов возрастает, а катионных падает.

Для соединений марганца очень характерны окислительно-восстановительные свойства. При этом в кислой среде образуются катионные комплексы *Mn*(II), в сильнощелочной – анионные комплексы *Mn*(VI), а в нейтральной (а также слабокислой и слабощелочной) образуются производные *Mn*(IV) (чаще всего MnO_2).

Марганец относится к числу наиболее распространенных элементов на Земле и встречается в основном в виде соединений с кислородом (MnO_2 - пиролюзит, Mn_3O_4 - гаусманит, $(Mn, Fe)_2O_3$ - биксбит и др.). Большое

количество марганца содержат железо-марганцево-железные конкреции, находящиеся на дне океанов. Рений самостоятельные минералы образует редко. Из его минералов можно упомянуть джезказганит $CuReS_4$.

Существование технеция предсказал Д.И. Менделеев. Это первый элемент, полученный искусственным путем. Незначительное количество технеция встречается в урановых рудах.

В компактном состоянии все элементы подгруппы марганца представляют собой металлы серебристо-белого цвета.

Увеличение температур плавления и кипения в ряду $Mn - Tc - Re$ объясняют возрастанием доли ковалентной связи за счет электронов (n – 1)d-орбиталей (см. табл. 11.1).

Химическая активность простых веществ в ряду $Mn - Tc - Re$ понижается. С кислотами-неокислителями реагирует только марганец

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$$

В холодных концентрированных азотной и серной кислотах металлический марганец, технеций и рений пассивируют, но при нагревании марганец начинает с ними медленно взаимодействовать

$$Mn + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Mn + 4HNO_3 \xrightarrow{t} Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При разбавлении азотной кислоты реакции проходят более энергично с образованием устойчивых соединений со степенями окисления *Mn*(II), *Tc*(VII), *Re*(VII)

$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$3Re + 7HNO_3 = 3HReO_4 + 7NO\uparrow + 2H_2O$$

С растворами сильных оснований не реагирует ни один из металлов, а в щелочных расплавах взаимодействие идет только в присутствии окислителей

$$Mn + 3KNO_3 + 2KOH \xrightarrow{сплавление} K_2MnO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

$$4Re + 4KOH + 7O_2 \xrightarrow{сплавление} 4KReO_4 + 2H_2O$$

В атмосфере кислорода металлический марганец сгорает с образованием Mn_2O_3 (T < 1173 К), при более высокой температуре получается двойной оксид $(Mn, Mn_2)O_4$; технеций и рений образуют при этом Tc_2O_7 и Re_2O_7.

Марганец энергично взаимодействует с галогенами и при этом образуются солеобразные производные MnX_2. При нагревании марганец взаимодействует и со всеми остальными неметаллами.

Рений взаимодействует с фтором и хлором при нагревании до 373 К, с бромом – выше 573 К, а с иодом рений в реакцию не вступает. При сильном нагревании рений взаимодействует и с остальными неметаллами.

Марганец получают электролизом водного раствора его сульфата и восстановлением из оксидов методом алюмо- и силикотермии

$$MnO_2 + Si = Mn + SiO_2 .$$

Рений обычно выделяют нагреванием NH_4ReO_4, $KReO_4$ в токе водорода (1273 К)

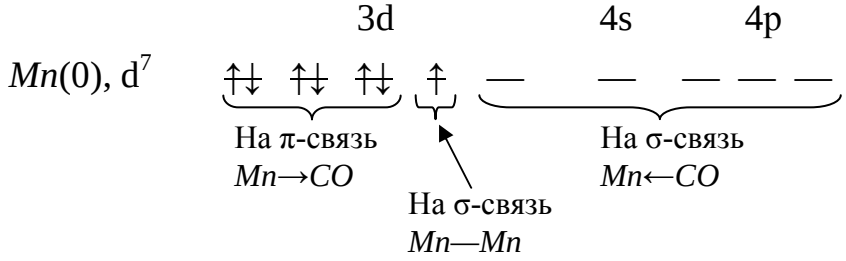
$$2NH_4\,\mathrm{Re}O_4 + 4H_2 = 2\,\mathrm{Re} + N_2 + 8H_2O .$$

Основную массу марганца выплавляют в виде ферромарганца (сплав 60 - 90 % *Mn* и 40 – 10 % *Fe*) при восстановлении смеси железных и марганцевых руд коксом в электропечах.

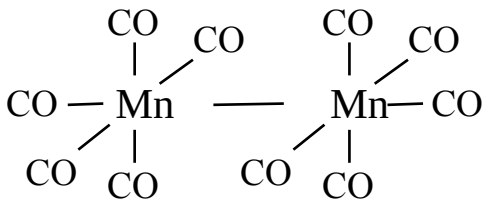
Нулевую степень окисления марганец и рений проявляют с σ-донорными и π-акцепторными лигандами.

Так для них известны карбонилы состава $Э_2(CO)_{10}$, в которых имеется связь Э – Э.

Эти соединения диамагнитны и поэтому в степени окисления (0) марганцу и его аналогам можно приписать электронную конфигурацию d^7



Образование карбонила марганца $Mn_2(CO)_{10}$ можно объяснить следующим образом. Атом *Mn*(*O*) за счет пяти свободных 3d-, 4s, 4p-орбиталей присоединяет пять молекул *CO* по донорно-акцепторному механизму. При этом образуется радикал $Mn(CO)_5$. Устойчивость связи *Mn – CO* повышается за счет дативного π-взаимодействия марганца и разрыхляющей π-орбитали молекул *CO*. За счет непарных электронов атомов марганца возникает σ-связь *Mn – Mn* и поэтому радикалы $Mn(CO)_5$ объединяются в молекулу $Mn_2(CO)_{10}$



Так как для марганца характерна степень окисления +2, соединений *Mn*(II) много и они обладают парамагнитными свойствами (на 3d-орбиталях находятся пять непарных электронов).

Оксид *MnO* (серо-зеленого цвета) обладает полупроводниковыми свойствами, в воде не растворяется. Удобнее всего его получать разложением карбоната или гидроксида в отсутствии кислорода

$$Mn(OH)_{2(т)} \xrightarrow{t} MnO_{(т)} + H_2O;$$

$$MnCO_{3(т)} \xrightarrow{t} MnO_{(т)} + CO_2\uparrow.$$

Нерастворимый в воде **гидроксид марганца (II)** можно выделить в виде бело-розового осадка по обменным реакциям из его солей в среде инертного газа или азота для предотвращения окисления кислородом воздуха.

Большинство солей *Mn*(II) хорошо растворимы в воде. Малорастворимы *MnS*, $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$ и $Mn_3(PO_4)_2$. Катион $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ придает растворам розовую окраску. Такой же цвет имеют кристаллогидраты *Mn*(II), например $Mn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O$. Водные растворы соединений марганца (II) дают кислую реакцию за счет обратимого протолиза

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Mn(H_2O)_5OH]^{+} + H_3O^{+}$$

По химической природе соединения *Mn*(II) слабо амфотерны (основные свойства выражены сильнее). У *MnO* и $Mn(OH)_2$ преобладают основные свойства и поэтому они легко взаимодействуют с кислотами

$$MnO + 2HCl = MnCl_2 + H_2O$$

$$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O$$

С концентрированными водными растворами щелочей гидроксид марганца взаимодействует только при нагревании, образуя гидроксоманганаты красного цвета

$$Mn(OH)_{2(m)} + 4KOH = K_4[Mn(OH)_6]$$

При действии окислителей производные *Mn*(II) проявляют восстановительные свойства. Так, в щелочной среде $Mn(OH)_2$ легко окисляется даже кислородом воздуха. Поэтому осадок $Mn(OH)_2$, полученный по обменной реакции, быстро темнеет с образованием *MnO*(*OH*)

$$4Mn(OH)_{2(m)} + O_2 = \underset{бурый}{4MnO(OH)_{(m)}} + 2H_2O$$

В сильнощелочной среде окисление сопровождается образованием оксоманганатов (VI) – производных MnO_4^{2-}

$$3\overset{+2}{Mn}SO_4 + 2K\overset{+5}{Cl}O_3 + 12KOH \xrightarrow{сплавление} 3K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + 2K\overset{-1}{Cl} + 3K_2SO_4 + 6H_2O$$

Сильные окислители, такие как PbO_2, в кислой среде переводят соединения *Mn*(II) в оксоманганаты (VII) – производные MnO_4^-

$$2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+4}{Pb}O_2 + 6HNO_3 = 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + 3\overset{+2}{Pb}(NO_3)_2 + 2\overset{+2}{Pb}SO_4 + 2H_2O$$

Так как MnO_4^- в растворе окрашен в фиолетовый цвет, эта реакция используется в аналитической химии как качественная реакция на соединения марганца.

Степень окисления +3 для марганца и его аналогов мало характерна, поэтому **оксид** и **гидроксид марганца (III)** при взаимодействии с разбавленными кислотами диспропорционируют

$$Mn_2O_3 + H_2SO_4 = MnSO_4 + MnO_2\downarrow + H_2O,$$
$$2MnO(OH) + 2HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + 2H_2O,$$

а при нагревании с концентрированными кислотами выделяют кислород

$$2Mn_2O_3 + 8HNO_3 \xrightarrow{t} 4Mn(NO_3)_2 + 4H_2O + O_2\uparrow.$$

С галогенводородными кислотами реакции идут иначе, например

$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O.$$

Для получения Mn_2O_3 используют низкотемпературное окисление марганца кислородом или высокотемпературное разложение диоксида марганца

$$4MnO_2 \overset{t^o}{=} 2Mn_2O_3 + O_2\uparrow$$

Метагидроксид *MnO(OH)* получается по обменным реакциям из немногочисленных солей *Mn*(III).

Гидратированный **оксид рения (III) $Re_2O_3 \cdot xH_2O$** черного цвета образуется при добавлении щелочи к водному раствору Re_3Cl_9. Этот оксид легко окисляется водой до $ReO_3 \cdot xH_2O$.

Хлорид рения (III) является кластером [Re_3Cl_9]. Это вещество красно-фиолетового цвета (в газообразном состоянии - зеленое) хорошо растворяется в воде и при этом гидролизуется с образованием осадка $Re_2O_3 \cdot xH_2O$, в растворе проявляет слабые окислительные и восстановительные свойства.

Хотя степень окисления +4 для марганца является характерной, можно привести лишь несколько примеров устойчивых бинарных соединений марганца (IV). Это диоксид MnO_2, тетрафторид MnF_4. Относительно устойчивы также производные анионов $[MnCl_6]^{2-}$ и $[MnF_6]^{2-}$, в то время как $MnCl_4$ легко разлагается, а MnF_4 очень реакционноспособен.

Диоксид марганца MnO_2 – черно-бурое твердое вещество. Это наиболее устойчивое соединение марганца, широко распространенное в земной коре (пиролюзит). В обычных условиях в воде не растворяется, с гидроксидами щелочных металлов и разбавленными кислотами не реагирует. При нагревании реагирует с концентрированными кислотами, проявляя сильные окислительные свойства

$$2MnO_2 + 4HNO_3 \xrightarrow{t} 2Mn(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t} 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

Поскольку MnO_2 в воде не растворяется, **гидроксид $Mn(OH)_4$** получают косвенным путем. По химической природе MnO_2 и $Mn(OH)_4$ – амфотерные соединения. Соли, отвечающие кислой природе $Mn(OH)_4$, называются манганитами. Они неустойчивы, их трудно выделить в чистом виде. В качестве манганита марганца (II) можно рассматривать Mn_3O_4 как результат реакции

$$2Mn(OH)_2 + Mn(OH)_4 = Mn_2MnO_4 + 4H_2O\,.$$

Известна также соль $Mn(SO_4)_2$, которая в водном растворе гидролизуется полностью. Существование этой соли можно рассматривать как факт, подтверждающий основные свойства $Mn(OH)_4$.

Соединения *Mn*(IV) – сильные окислители, но при взаимодействии с еще более сильными окислителями образуются производные *Mn*(VI) и *Mn*(VII)

$$6KOH + 3\overset{+4}{Mn}O_2 + K\overset{+5}{Cl}O_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 3K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + K\overset{-1}{Cl} + 3H_2O$$

$$2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3\overset{+4}{Pb}O_2 + 6HNO_3 = 2H\overset{+7}{Mn}O_4 + 3\overset{+2}{Pb}(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Из соединений *Re*(IV) можно выделить ReO_2 и $ReCl_4$. **Оксид рения (IV) ReO_2** – серо-черный, нелетучий, при прокаливании разлагается. Он не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака, но взаимодействует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, щелочами, окисляется кислородом и галогенами

$$ReO_2 + 3HNO_{3(конц)} = HReO_4 + 3NO_2 + H_2O$$

$$ReO_2 + 6HCl_{(конц)} = H_2[ReCl_6] + 2H_2O$$

$$ReO_2 + 2NaOH \overset{t^o}{=} Na_2ReO_3 + H_2O \quad (\text{в атмосфере } N_2)$$

$$4ReO_2 + 2H_2O + 3O_2 = 4HReO_4 \quad (\text{медленно})$$

Получают ReO_2 осаждением из растворов в виде коричневого гидрата $ReO_2 \cdot xH_2O$, переходящего при высушивании в $Re(OH)_4$.

Хлорид рения (IV) $ReCl_4$ (черный с зеленым оттенком или коричневый) устойчив в сухом воздухе, чувствителен к влаге

$$ReCl_4 + (2+x)H_2O = ReO_2 \cdot xH_2O\downarrow + 4HCl,$$

реагирует с кислотами и щелочами

$$ReCl_4 + 2HCl_{(конц)} = H_2[ReCl_6]$$

$$ReCl_4 + 6NaOH_{(конц)} = Na_2ReO_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$$

Соединения, в которых степень окисления марганца и его аналогов +6, немногочисленны. Из них более устойчивы соединения рения (ReF_6, $ReOF_4$, ReO_3) и соответствующие им анионные комплексы ($[ReF_8]^{2-}$, $[ReOF_5]^-$, $[ReO_4]^{2-}$).

Оксид рения (VI) ReO_3 – темно-красный, нелетучий, при нагревании плавится, затем разлагается

$$8ReO_3 \xrightarrow{t} 4ReO_2 + 2Re_2O_7 + O_2 \quad (\text{выше } 673 \text{ К})$$

Он реагирует с концентрированной азотной кислотой и щелочью

$$ReO_3 + HNO_{3(конц)} = HReO_4 + NO_2$$

$$3ReO_3 + 4NaOH \xrightarrow{\sim 673K} 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$$

Фторид рения (VI) ReF_6 – реакционноспособное вещество. Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами

$$3ReF_6 + 10H_2O = 2HReO_4 + ReO_2 \downarrow + 18HF$$

$$3ReF_6 + 20NaOH = 2NaReO_4 + ReO_2 \downarrow + 18NaF + 10H_2O$$

Степень окисления +6 марганца несколько стабилизируется в анионе MnO_4^{2-}, называемом манганатом. Производные MnO_4^{2-}, TcO_4^{2-}, ReO_4^{2-} в водных растворах существуют лишь при большом избытке щелочи, в противном случае протекает реакция диспропорционирования по схеме

$$3\overset{+6}{Э}O_4^{2-} + 2H_2O = 2\overset{+7}{Э}O_4^{-} + \overset{+4}{Э}O_2 + 4OH^- .$$

Соединения *Mn* (VI) – сильные окислители, в особенности в кислой среде, но при действии хлора они превращаются в перманганаты

$$2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + \overset{0}{Cl}_2 = 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 2K\overset{-1}{Cl} .$$

Производные *Tc* (VI) и *Re* (VI) легко окисляются даже кислородом воздуха

$$4K_2\overset{+6}{Re}O_4 + \overset{0}{O}_2 + 2H_2O = 4K\overset{+7}{Re}O_4 + 4KOH$$

Устойчивость соединений в ряду *Mn* (VII) – *Tc* (VII) – *Re* (VII) повышается. Так, для *Mn* (VII) известны лишь оксид Mn_2O_7 и оксофторид MnO_3F, а для *Re* (VII) получены ReF_7, $ReOF_5$, ReO_2F_3, ReO_3F и Re_2O_7.

Оксид марганца (VII) – неустойчивая темно-зеленая маслянистая жидкость. Его получают действием концентрированной H_2SO_4 на перманганаты

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O .$$

При температуре 328 К (55 °С) Mn_2O_7 разлагается, а от удара взрывается

$$2Mn_2O_{7(ж)} \xrightarrow{t} 4MnO_2 + 3O_2 \uparrow$$

Оксиды технеция (VII) и рения (VII) – вполне устойчивые кристаллические соединения, плавящиеся без разложения.

Высшие оксиды Mn_2O_7, Tc_2O_7 и Re_2O_7 обладают ярко выраженными кислотными свойствами. Растворяясь в воде, они дают **сильные кислоты**: $HMnO_4$ **(марганцовая),** $HTcO_4$ **(технециевая),** $HReO_4$ **(рениевая).**

В свободном состоянии эти кислоты не выделены и существуют только в виде водных растворов с максимальной концентрацией 20 – 25 %. При сильном упаривании их растворов кислоты разлагаются

$$4HMnO_4 \xrightarrow{e} 4MnO_2 \downarrow + 2H_2O + 3O_2 \uparrow$$

$$2HReO_4 \xrightarrow{e} Re_2O_7 + H_2O$$

Марганцу (VII), технецию (VII) и рению (VII) отвечают анионные тетраэдрические комплексы типа $ЭO_4^-$.

В водных растворах перманганат-ион MnO_4^- проявляет сильнейшие окислительные свойства, ослабевающие с ростом pH раствора:

- в сильнокислотных растворах

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\overline{e} = Mn^{2+} + 4H_2O; \quad \varphi^0 = +1{,}53 \text{ В};$$

- в слабокислотных и слабощелочных (pH = 6 – 8)

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3\overline{e} = MnO_2 \downarrow + 4OH^-; \quad \varphi^0 = +0{,}62 \text{ В};$$

- в сильнощелочных растворах

$$MnO_4^- + \overline{e} = MnO_4^{2-}; \quad \varphi^0 = +0{,}564 \text{ В}.$$

В сильнощелочных средах при значительном избытке восстановителя и достаточном охлаждении (до ~273 К) могут быть выделены манганаты (V), окрашивающие водные растворы в синий цвет

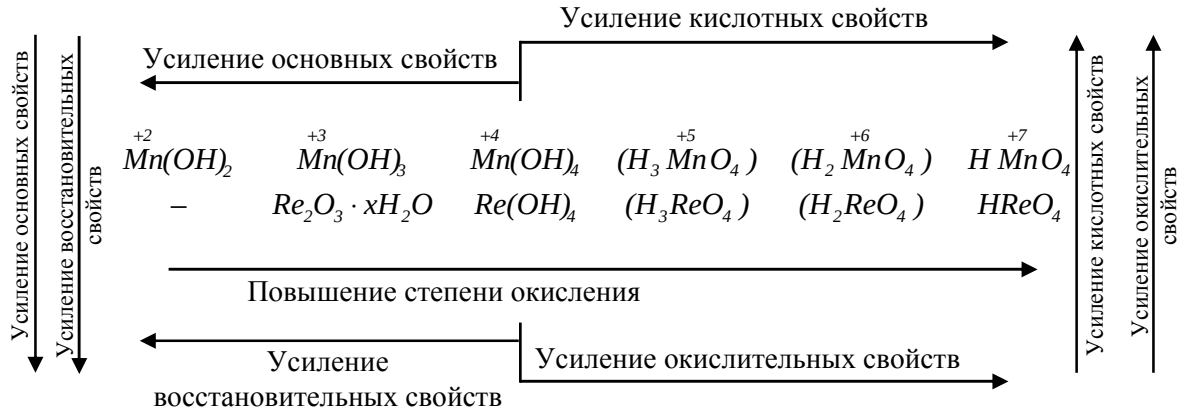
$$MnO_4^- + 2\overline{e} = MnO_4^{3-}.$$

Соли кислот $HMnO_4$, $HTcO_4$, $HReO_4$ называются соответственно перманганатами, пертехнатами и перренатами.

Перманганаты относятся к термически неустойчивым соединениям: при нагревании идут внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции с образованием твердых манганатов (VI), оксида марганца (IV) и выделением кислорода. Перренаты щелочных металлов, наоборот, термически стойкие, высокоплавкие (T > 813 К) бесцветные кристаллические соединения.

Сопоставления кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов марганца и рения различных степеней

окисления позволяет выявить определенные закономерности в изменении свойств соединений этих элементов (в скобках приведены формулы гидроксидов, не выделенных в свободном состоянии)



Для практических целей наибольшее значение из всех элементов VIIB группы имеет марганец. В больших количествах его применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства. К сожалению, значительное количество марганца при этом переходит в шлак в виде сульфида марганца *MnS*. Выплавка 1 тонны стали требует 1 кг марганца. Значительная доля марганца идет на выплавку ударопрочных марганецсодержащих (12 – 15 % *Mn*) сталей.

Диоксид марганца широко используется в качестве компонента активной массы электродов гальванических элементов, как окислитель, абсорбент и катализатор. Перманганат калия используют как окислитель в органическом синтезе и в качестве антисептика в медицине.

Хлорид марганца (II) и MnO_2 входят в состав сиккативов (ускорителей полимеризации олиф и масел), а $MnCO_3$ и MnO_2 – в состав красок в качестве пигментов.

Марганец является важным микроэлементом для растений и живых организмов.

Более 80 % рения используют в производстве биметаллических платино-рениевых катализаторов для получения высокооктановых сортов бензина. Рений также используется для изготовления высокотемпературных платино-рениевых термопар, неокисляющихся контактов в радиоэлектронике.

Вопросы для самоконтроля

1. Какую конфигурацию валентных электронов имеют *Mn, Tc* и *Re*?

2. Почему степень окисления +2 наиболее характерна для марганца?

3. Почему в ряду *Mn – Tc – Re* все более характерной становится степень окисления +7?

4. Какие степени окисления возможны для марганца?

5. Как изменяются радиус атома и условный радиус ионов в ряду *Mn – Tc – Re*?

6. Как изменяются первая и суммарная энергии ионизации атомов в ряду *Mn – Tc – Re*? Как это сказывается на их свойствах?

7. Почему возрастает благородность металлов в ряду *Mn – Tc – Re*?

8. О чем свидетельствуют значения электродных потенциалов (см. табл. 11.1) марганца, технеция, рения?

9. Какие координационные числа характерны для *Mn, Tc* и *Re*?

10. Как зависит тенденция к образованию катионных и анионных комплексов у *Mn, Tc* и *Re* от степени окисления?

11. Как влияет pH среды на окислительно-восстановительные свойства соединений марганца?

12. Приведите сведения о распространении в природе *Mn, Tc* и *Re*.

13. Как изменяются температуры плавления и кипения в ряду *Mn – Tc – Re*? Почему?

14. Как изменяется химическая активность в ряду *Mn – Tc – Re*? Приведите примеры реакций.

15. Как получают *Mn* и *Re*?

16. Какой механизм образования связей в соединениях *Mn*(0), *Tc*(0), *Re*(0)? Какие орбитали металлов принимают участие в образовании связей?

17. Какими свойствами обладают оксид и гидроксид марганца (II)? Как получают эти соединения?

18. Дайте характеристику солей *Mn*(II)?

19. Какова химическая природа соединений марганца (II)? Какими свойствами они обладают?

20. Приведите примеры участия соединений марганца (II) в окислительно-восстановительных реакциях.

21. Дайте характеристику соединений *Mn* и *Re* со степенью окисления +3. Сравните свойства оксидов, гидроксидов и солей. Приведите уравнения химических реакций.

22. Дайте характеристику соединений *Mn* и *Re* со степенью окисления +4; сравните их свойства; приведите уравнения химических реакций.

23. Приведите примеры реакций, в которых MnO_2 проявляет окислительные свойства.

24. Какими кислотно-основными свойствами обладают MnO_2 и $Mn(OH)_4$?

25. Приведите примеры реакций, в которых MnO_2 выступает в роли восстановителя.

26. Какими свойствами обладают ReO_2 и $ReCl_4$?

27. В каких соединениях *Mn* и *Re* проявляют степень окисления +6? Сравните их свойства. Запишите уравнения химических реакций.

28. Какими свойствами обладают ReO_3 и ReF_6?

29. Как изменяется устойчивость в ряду соединений *Mn*(VII) – *Tc*(VII) – *Re*(VII)?

30. Как изменяются свойства в ряду оксидов *Mn*(VII) – *Tc*(VII) – *Re*(VII)?

31. Сравните свойства $HMnO_4$ и $HReO_4$.

32. Как влияет pH среды на окислительные свойства иона MnO_4^-?

33. Что происходит при нагревании перманганатов?

34. Сопоставьте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов марганца и рения различных степеней окисления.

35. Где применяются марганец и рений, а также их соединения?

ТЕМА 12

Семейство железа. Платиновые металлы

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов; деление на подгруппы и семейства;
2) семейство железа, общая характеристика элементов;
3) нахождение в природе, получение; чугун и сталь;
4) оксиды и гидроксиды элементов (II); их свойства и получение; соли и комплексные соединения;
5) оксиды и гидроксиды элементов (III); их свойства и получение; соли и комплексные соединения;
6) соединения железа (VI), ферраты, их свойства;
7) применение металлов семейства железа и их соединений;
8) семейство платины; общая характеристика элементов;
9) нахождение в природе;
10) понятие о разделении элементов семейства платины;
11) гидроксиды платины (II), (IV), их свойства;
12) оксиды рутения и осьмия (VIII);
13) применение металлов семейства платины и их соединений.

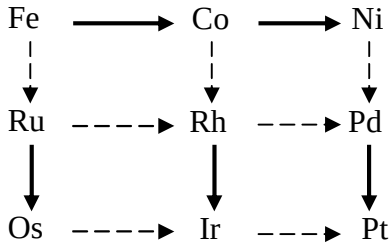
В VIIIB группу входят d-элементы **железо (*Fe*), кобальт (*Co*), никель (*Ni*), рутений (*Ru*), родий (*Rh*), палладий (*Pd*), осьмий (*Os*), иридий (*Ir*), платина (*Pt*).**

Особенностью электронного строения атомов элементов VIIIB группы по сравнению с другими подгруппами d-элементов является превышение числа валентных электронов по сравнению с номером группы у элементов *Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt.* Только в атомах *Fe, Ru* и *Os* количество валентных электронов равно номеру группы.

По количеству валентных электронов все элементы VIIIB группы можно разделить на три подгруппы:

1) подгруппа железа (*Fe, Ru, Os*) – 8 валентных электронов;
2) подгруппа кобальта (*Co, Rh, Ir*) – 9 валентных электронов;
3) подгруппа никеля (*Ni, Pd, Pt*) – 10 валентных электронов.

При сравнении свойств элементов и их соединений был установлен характер аналогии среди них, который можно выразить схемой, где сплошными стрелками отражена близкая аналогия, а пунктирными – более отдаленная.



Преобладание горизонтальной повторяемости свойств в ряду *Fe – Co – Ni* над периодичностью в вертикальных столбцах делает более обоснованным разделение элементов VIIIB группы на два семейства: **семейство железа (*Fe, Co, Ni*) и семейство платины (*Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt*).**

Семейство железа

Важным фактором, определяющим сходство свойств *Fe, Co, Ni* и их отличие от платиновых металлов, является кайносимметричность 3d-оболочки.

Некоторые свойства элементов и простых веществ семейства железа приведены в табл. 12.1.

Таблица 12.1

Основные сведения об элементах семейства железа

Свойство	*Fe*	*Co*	*Ni*
Валентная электронная конфигурация	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^84s^2$
Металлический радиус, нм	0,126	0,125	0,124
Ионный радиус $Э^{2+}$, нм	0,080	0,078	0,074
Ионный радиус $Э^{3+}$, нм	0,067	0,064	0,062
Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^+$, эВ	7,89	7,87	7,63
Электроотрицательность	1,7 – 1,8	1,7 – 1,8	1,8
Температура плавления, К	1809	1766	1726
Температура кипения, К	3143	3233	3173
Плотность 10^{-3}, кг/м^3	7,87	8,84	8,91
$\varphi^0\ Э^{2+}/Э$, В	–0,44	–0,277	–0,25
Содержание в земной коре, % (масс. доли)	5,1	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

В силу кайносимметричности 3d-орбиталей высшие степени окисления для элементов семейства железа не характерны. Наиболее типичны для них степени окисления +2, +3. Для железа степень окисления +3 заметно устойчивее, чем +2, так как при этом реализуется устойчивая $3d^5$-конфигурация. С увеличением числа электронов на 3d-орбиталях тенденция к их участию в химических взаимодействиях уменьшается. Поэтому у *Co* степени окисления +2 и +3 примерно в равной мере устойчивы, а у *Ni* более стабильна степень окисления +2. В жестких условиях под действием сильных окислителей железо может проявлять степень окисления +6.

Как видно из таблицы, радиусы атомов и ионов элементов семейства железа, а также энергии ионизации очень близки. Это является главной причиной совпадения многих свойств простых веществ и соединений. Металлические железо, кобальт, никель имеют близкие значения плотности, температур плавления и кипения, электродные потенциалы.

Железо по распространенности в природе находится на четвертом месте после кислорода, кремния и алюминия. Кобальт и никель содержатся на Земле в значительно меньшей степени (см. табл. 12.1).

Основным сырьем для производства железа являются магнетит Fe_3O_4, гематит Fe_2O_3 (красный железняк), $FeO(OH)$ (бурый железняк), а также используют сидерит $FeCO_3$ и даже пирит FeS_2.

Кобальт и никель чаще всего встречаются в виде сульфидных минералов: кобальтин $CoAsS$, петландит $(Fe, Ni)S$, никелин $NiS(As)$.

Химической основой получения металлического железа и его сплавов является восстановление оксидов железа в доменных печах при высоких температурах

$$3Fe_2O_3 + CO = CO_2 + 2Fe_3O_4$$
$$Fe_3O_4 + CO = CO_2 + 3FeO$$
$$FeO + CO = CO_2 + Fe$$
$$FeO + C = CO + Fe$$

Вначале в доменных печах выплавляют чугун (содержит примеси C, P, S, Si и др.), часть из которого затем превращают в сталь двумя способами: конвертерным и мартеновским. В конвертерном способе через расплавленный чугун, налитый в грушевидный сосуд – конвертер, продувают воздух, который окисляет часть углерода до CO, примесь FeS превращается при этом в Fe_2O_3 и SO_2. В мартеновском процессе над расплавленным чугуном продувают воздух вместе с горящим газом, при этом также происходит частичное окисление углерода до CO и серы до SO_2. В настоящее время используется более прогрессивный металлургический процесс получения высококачественных сталей, который включает процесс предварительного превращения железной руды при ее обогащении в «окатыши» и последующее восстановление их при 1373 К смесью H_2 и CO во вращающихся печах до губчатого железа. Переплавляя губчатое железо в электропечах, получают сталь, минуя стадию выплавки чугуна.

Для получения кобальта и никеля используют пиро- и гидрометаллургические методы. На конечном этапе оксиды этих металлов восстанавливают углеродом в электропечах, а затем металлы очищают электролизом от примесей (рафинирование).

Чистые металлы можно получить также термическим разложением их карбонилов.

Железо, кобальт и никель представляют собой серебристо-белые металлы с сероватым (*Fe*), розовым (*Co*) и желтоватым (*Ni*) отливом. Чистые металлы пластичны, однако даже незначительные количества примесей повышают их твердость и хрупкость. Все три металла ферромагнитны.

В химическом отношении *Fe, Co, Ni* относятся к металлам средней активности. В ряду напряжений (активности) они располагаются левее водорода и могут вытеснять его из кислот.

Химическая активность в ряду *Fe – Co – Ni* падает: если металлическое железо на холоде быстро реагирует с кислотами-неокислителями, то кобальт и никель взаимодействуют уже при нагревании. Все металлы при этом образуют аквакатионы

$$Fe + 2H_3O^+ + 4H_2O = \underset{\textit{бледно-зеленый}}{[Fe(H_2O)_6]^{2+}} + H_2$$

$$Co + 2H_3O^+ + 4H_2O = \underset{\textit{ярко-розовый}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}} + H_2$$

$$Ni + 2H_3O^+ + 4H_2O = \underset{\textit{ярко-зеленый}}{[Ni(H_2O)_6]^{2+}} + H_2$$

В обычных условиях металлы пассивируют в концентрированных серной и азотной кислотах, а в разбавленной азотной кислоте образуют нитраты металлов в своих устойчивых степенях окисления:

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

$$3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

В отличие от кобальта и никеля железо окисляется водой до температуры 873 К

$$Fe + H_2O \leftrightarrow FeO + H_2\uparrow.$$

При повышении температуры выше 873 К равновесие смещается влево. Во влажном воздухе уже при обычной температуре железо подвергается коррозии

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 = 4FeO(OH)$$

Однако очень чистое железо (менее 0,01 % примесей) оказывается коррозионно-устойчивым. Кобальт и никель в коррозионном отношении заметно устойчивее железа.

Железо и кобальт при нагревании взаимодействуют с концентрированными (~ 50 %-ными) растворами щелочей

$$Fe + 2OH^- + 2H_2O = [Fe(OH)_4]^{2-} + H_2.$$

Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов.

Все три металла горят в атмосфере кислорода, образуя оксиды Fe_2O_3, CoO, NiO. В мелкораздробленном состоянии (размер частиц меньше 5 мкм) они пирофорны, т.е. способны самовозгораться на воздухе.

При нагревании *Fe, Co, Ni* реагируют с галогенами, азотом, серой и многими другими неметаллами. Особенно легко происходит взаимодействие железа с хлором, т.к. образующийся $FeCl_3$ при слабом нагревании летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки. Фториды этих металлов нелетучи (вследствие значительной ионности связи $Э - F$) и поэтому *Fe, Co* и особенно *Ni* при не слишком высоких температурах устойчивы к действию фтора. Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления.

С азотом при невысоких температурах *Fe, Co* и *Ni* образуют нитриды нестехиометрического состава, которые при сильном нагревании разлагаются, и оставшийся азот образует с металлами твердые растворы.

Реакции *Fe, Co, Ni* с серой начинаются уже при слабом нагревании с образованием нестехиометрических соединений, состав которых близок к формуле $ЭS$.

При температурах более 773 К металлы взаимодействуют обратимо с углеродом

$$3M + C \leftrightarrow M_3C.$$

Карбид железа такого состава называют цементитом.

С водородом *Fe, Co, Ni* не образуют стехиометрических соединений, но они поглощают водород в значительных количествах. Наиболее активно поглощает водород никель, особенно в высокодисперсном состоянии. При насыщении высокодисперсного никеля водородом получают продукт, близкий по составу к NiH_2. Образование таких металлических фаз обусловливает высокую каталитическую активность металлов в реакциях гидрирования.

Для железа, кобальта, никеля известны оксиды $ЭO$ и $Э_2O_3$. Эти оксиды нельзя получить в чистом виде при окислении металлов кислородом, т.к. при этом образуется набор оксидов, каждый из которых является фазой переменного состава (нестехиометрическим соединением). На практике их получают косвенным путем – разложением некоторых солей или гидроксидов.

Оксиды *Fe* (II), *Co* (II), *Ni* (II) – твердые, тугоплавкие вещества ($T_{пл.}$ изменяется в пределах 1673 – 2233 К), черного (~*FeO*) или темно-зеленого (~*CoO*, ~*NiO*) цвета. С водой они не взаимодействуют, но легко реагируют с кислотами

$$ЭO + 2H_3O^+ + 3H_2O = [Э(H_2O)_6]^{2+}$$

При нагревании выше 773 К на воздухе или в атмосфере кислорода оксиды *Fe* (II) и *Co* (II) претерпевают превращения

$$4FeO = Fe + Fe_3O_4$$
$$6CoO + O_2 = 2Co_3O_4$$

Оксиды *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II) проявляют основные свойства.

Гидроксиды $Э(OH)_2$, образующиеся при действии на водные растворы солей железа (II), кобальта (II) и никеля (II) гидроксидов щелочных металлов, представляют собой гелеобразные осадки белого (*Э = Fe*), розового (*Э = Co*) и яблочно-зеленого (*Э = Ni*) цвета, легко разлагающиеся на оксиды *ЭO* и воду.

При получении $Co(OH)_2$ сначала выпадает синий осадок малорастворимой основной соли (при недостатке OH^--ионов):

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + OH^- + Cl^- = [Co(H_2O)_4Cl(OH)]\downarrow + 2H_2O,$$

которая в избытке OH^--ионов превращается в розовый $Co(OH)_2$

$$[Co(H_2O)_4Cl(OH)]_{(T)} + OH^- = Co(OH)_{2(T)} + 4H_2O + Cl^-.$$

Устойчивость гидроксидов в ряду $Fe(OH)_2 - Co(OH)_2 - Ni(OH)_2$ возрастает. Если $Fe(OH)_2$ на воздухе легко окисляется

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3,$$

то для окисления $Ni(OH)_2$ необходимо использование сильного окислителя

$$2Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Ni(OH)_3 + NaCl.$$

Все гидроксиды взаимодействуют с кислотами

$$Э(OH)_2 + 2HCl = ЭCl_2 + 2H_2O,$$

а гидроксиды *Co*(II) и *Ni*(II) - с водными растворами аммиака

$$Co(OH)_2 + 6NH_{3p-p} \leftrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

Степень окисления +3 наиболее характерна для железа.

Если оксиды *ЭО* можно получить для всех трех элементов, то $Э_2O_3$ устойчив только для железа и получается при разложении гидроксида

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3H_2O \ (T = 773 - 973 \text{ К}).$$

Оксиды *Co*(III) и *Ni*(III) неустойчивы и разлагаются с отщеплением кислорода, поэтому при термическом разложении $Co(OH)_3$ образуется Co_3O_4, а затем - *CoO*

$$12Co(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} 4Co_3O_4 + O_2 + 18H_2O \ (T = 523 \text{ К})$$

$$2Co_3O_4 \xrightarrow{t^\circ} 6CoO + O_2 \ (T = 1173 \text{ К}).$$

Соединения состава $Э_3O_4$ характерны для железа и кобальта. Эти соединения являются производными элементов в степенях окисления +2 и +3: $(\overset{+2}{Fe},\overset{+3}{Fe_2})O_4$ и $(\overset{+2}{Co},\overset{+3}{Co_2})O_4$. Они отличаются высокой стабильностью

$$\Delta_f G^0_{298}(Fe_3O_4) = -1014 \text{ кДж/моль}, \ \Delta_f G^0_{298}(Co_3O_4) = -762 \text{ кДж/моль}.$$

Оксид железа (III) Fe_2O_3 - твердое вещество буро-красного цвета, не взаимодействующее с водой и водными растворами *KOH* или *NaOH*, но реагирующее с кислотами

$$Fe_2O_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2O.$$

После сильного прокаливания Fe_2O_3 становится, как и Al_2O_3, и Cr_2O_3, химически инертным оксидом и с кислотами уже не взаимодействует.

При сплавлении со щелочами или карбонатами образуются оксоферраты (III) - ферриты

$$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + \text{H}_2O.$$

Гидроксиды $Э(OH)_3$ получают косвенным путем и их устойчивость в ряду $Fe(OH)_3 - Co(OH)_3 - Ni(OH)_3$ уменьшается. Если $Fe(OH)_3$ образует соли железа (III), то реакции $Co(OH)3$ и $Ni(OH)_3$ с кислотами сопровождаются их восстановлением до Э(II)

$$2Co(OH)_3 + 6HCl_{конц} = 2CoCl_2 + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

$$2Ni(OH)_3 + 6HCl_{конц} = 2NiCl_2 + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

Из растворов гидроксиды элементов (III) осаждаются в виде гидратов $Э_2O_3 \cdot xH_2O$, которые при нагревании переходят в метагидроксиды

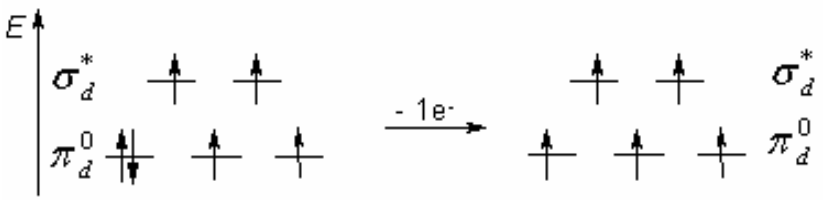
$$\overset{+3}{Э}(OH)_3 \rightarrow \overset{+3}{Э}O(OH) + H_2O.$$

В степени окисления +2 рассматриваемые элементы образуют соли почти со всеми известными анионами. Растворимыми в воде солями являются нитраты, сульфаты, галогениды (кроме FeF_2), тиоционаты, ацетаты и перхлораты.

При кристаллизации или осаждении из водных растворов солей железа (II), кобальта (II) и никеля (II) образуются кристаллогидраты ($ЭSO_4 \cdot 7H_2O$ - купоросы, $Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ЭCO_3 \cdot 6H_2O$ и др.).

Способность солей железа, кобальта и никеля к образованию кристаллогидратов свидетельствует о склонности этих элементов к комплексообразованию. Кристаллогидраты являются типичным примером аквакомплексов.

Как и большинство других комплексов *Fe*(II), ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ парамагнитен и легко окисляется до $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, т.к. в этом случае достигается устойчивая $3d^5$-электронная конфигурация



Ион Fe^{2+} может легко окисляться даже молекулярным кислородом

$$Fe^{3+} + 1\bar{e} = Fe^{2+},\ \varphi^{\circ}_{298} = 0,77\ \text{В}$$

$$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} = 2H_2O,\ \varphi^{\circ}_{298} = 1,23\ \text{В}$$

Особенно легко процесс окисления идет в щелочной среде.

Водные растворы солей железа (II) и его твердые соли окисляются на воздухе, например

$$4FeCO_3 + 2H_2O + O_2 = 4FeO(OH) + 4CO_2\uparrow$$

$$4FeS + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH) + 4H_2S\uparrow$$

Более устойчив на воздухе сульфат диаммония - железа (II) $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - соль Мора.

В растворах соли *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II) подвергаются гидролизу

$$[Э(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Э(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+},$$

поэтому среда в таких растворах кислая (pH < 7).

К нагреванию соли *Fe*(II), *Co*(II) и *Ni*(II) относятся по-разному: почти все хлориды плавятся и кипят без разложения, а сульфаты, нитраты, карбонаты и оксалаты разлагаются, например

$$4FeSO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 4SO_2\uparrow + O_2\uparrow \text{ (973 K)}$$

$$3FeCO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2\uparrow + Fe_3O_4 + CO\uparrow \text{ (~673 K)}$$

Среди элементов семейства железа в степени окисления +3 сравнительно большое число солей образует только железо. Немногочисленные простые соли кобальта (III) при действии воды полностью разлагаются, а никель (III) простых солей не образует.

Соли железа (III) подвергаются сильному гидролизу с образованием коллоидных растворов. Поэтому водные растворы солей железа (III) окрашены в цвета от желто-бурого до темно-коричневого и имеют сильнокислую реакцию.

Начальную стадию гидролиза можно описать уравнением

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+.$$

Образующиеся в процессе гидролиза гидроксокомплексы полимеризуются, переходя в многоядерные комплексы. При разрушении коллоидных растворов в итоге выпадает $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ в виде красно-коричневого студенистого осадка.

Анионные комплексы *Fe*(III) устойчивее и легче образуются, чем для *Fe*(II). Так, свежеполученный $Fe(OH)_3$ заметно растворяется в концентрированных щелочах, образуя гидроксоферраты (III) типа $\overset{+1}{M}_3[Fe(OH)_6]$, а при сплавлении Fe_2O_3 или $Fe(OH)_3$ со щелочами образуются полимерные оксоферраты (III) типа $\overset{+1}{M}\,FeO_2$ (ферриты).

Из цианоферратов (II) наиболее широко применяется $K_4[Fe(CN)_6]$ - желтая кровяная соль. Например, в аналитической химии она используется для обнаружения ионов Fe^{3+}

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Образуется синий осадок берлинской лазури.

При избытке $K_4[Fe(CN)_6]$ образуется растворимая форма берлинской лазури, переходящая в коллоидный раствор

$$K_4[\overset{+2}{Fe}(CN)_6] + \overset{+3}{Fe}_4[\overset{+2}{Fe}(CN)_6]_3 = 4K\overset{+3}{Fe}[\overset{+2}{Fe}(CN)_6]$$

Наибольшее значение из цианоферратов (III) имеет $K_3[Fe(CN)_6]$ - красная кровяная соль. Эта соль является реактивом на ионы Fe^{2+} и дает с ними интенсивно синий осадок турнбулевой сини

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow .$$

Реакции по обнаружению ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с помощью $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ проводят при pH = 2, т.к. в присутствии свободной щелочи происходят реакции разложения берлинской лазури и турнбулевой сини.

Присутствие ионов Fe^{3+} в растворе можно обнаружить также с помощью SCN^--ионов. В зависимости от концентрации ионов SCN^- в системе образуются наряду с $Fe(SCN)_3$ окрашенные комплексные ионы различного состава. Раствор окрашивается в кроваво-красный цвет.

Аквакатионы железа (III) проявляют достаточно сильные окислительные свойства, и поэтому в водных растворах нельзя получить Fe_2S_3, FeI_3, $Fe_2(SO_3)_3$ по обменному механизму, т.к. протекают окислительно-восстановительные реакции, например

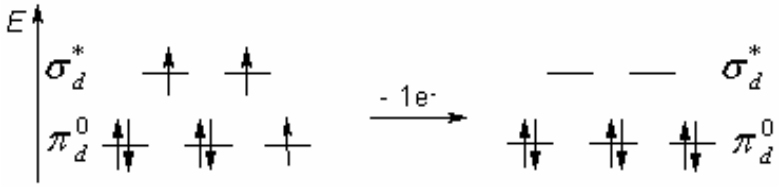
$$2FeCl_3 + 3H_2S = 2FeS + S \downarrow +6HCl .$$

Соли кобальта (III) - сильнейшие окислители. При растворении в воде они разлагаются с образованием солей $Co(II)$

$$4CoF_3 + 2H_2O = 4CoF_2 + O_2 \uparrow +4HF .$$

На окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений существенное влияние оказывает природа лигандов. Например, аммиакаты Co(II) в растворах легко окисляются даже молекулярным кислородом воздуха за счет перехода в низкоспиновый комплекс Co(III)

$$\left[Co(NH_3)_6\right]^{2+} \xrightarrow{-1e^-} \left[Co(NH_3)_6\right]^{3+}$$



Аквакомплексы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ в водных растворах устойчивы и кислородом воздуха не окисляются.

В отличие от кобальта и никеля для железа известны соединения, в которых его степень окисления равна +6. Так при окислении бромом взвеси $Fe(OH)_3$ в горячем концентрированном растворе щелочи образуются соли железной кислоты H_2FeO_4 - ферраты

$$2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Ферраты термически нестабильны и при небольшом нагревании (373 - 473 К) превращаются в ферриты

$$4K_2FeO_4 \xrightarrow{t^\circ} 4KFeO_2 + 2K_2O + 3O_2 .$$

В свободном состоянии H_2FeO_4 и оксид FeO_3 не выделены.

Ферраты - сильные окислители. При pH < 10 анион FeO_4^{2-} вступает во взаимодействие с водой

$$4FeO_4^{2-} + 6H_2O = 4FeO(OH)\downarrow + 8OH^- + 3O_2\uparrow .$$

Элементы семейства железа и их соединения широко используются в технике и быту.

Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель является одной из важнейших легирующих добавок к сталям. Гальванические покрытия металлов никелем предохраняют их от коррозии и придают им красивый внешний вид.

Железо, кобальт, никель и их соединения широко используются в качестве катализаторов. Губчатое железо с добавками - катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) - очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности жиров.

В радиоэлектронике используются Fe_2O_3 и его производные (ферриты) как магнитные материалы.

Материалом для изготовления анодов в ряде электрохимических производств служит Fe_3O_4.

Семейство платиновых металлов

Шесть платиновых металлов - рутений *Ru*, осьмий *Os*, родий *Rh*, иридий *Ir*, палладий *Pd* и платина *Pt* - являются наиболее тяжелыми элементами VIIIB группы периодической системы. Все они относятся к числу редких элементов. Содержание их в земной коре (в массовых долях, %) составляет $1\cdot10^{-6}$ - $5\cdot10^{-7}$. Основные сведения об этих элементах приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Некоторые свойства платиновых металлов

Свойства	*Ru*	*Rh*	*Pd*	*Os*	*Ir*	*Pt*
Валентная электронная конфигурация	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
Атомный радиус, нм	0,133	0,134	0,137	0,135	0,136	0,138
Ионный радиус $Э^{4+}$, нм	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
Энергия ионизации $Э - \bar{e} = Э^+$, эВ	7,36	7,46	8,34	8,5	9,1	9,0
Электроотрицательность	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,2
Температура плавления, К	2607	2233	1825	3323	2716	2042
Температура кипения, К	4373	3943	3173	5273	4773	4073
Плотность 10^{-3}, кг/м^3	12,45	12,41	12,02	22,61	22,50	21,45
Электрическая проводимость (*Hg* = 1)	12	22	9	10	21	10
Содержание в земной коре, масс. доли, %	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Цвет металла	серебристо-белый	серебристо-белый	серебристо-белый	синевато-серый	серебристо-белый	сероватo-белый
$\varphi^0(Э^{2+}/Э)$, В	+0,45	+0,60	+0,99	+0,70	+1,00	+1,20

Структуры валентных электронных оболочек платиновых элементов отличаются значительным разнообразием вследствие «провала» ns-электронов на (n – 1)d-орбитали. Заполнение валентных орбиталей по правилу (n + l) характерно только для осьмия и иридия (см. табл. 12.2).

Палладий - единственный элемент в периодической системе, который в нормальном состоянии не имеет электронов на внешней s-орбитали.

Атомные радиусы всех шести элементов очень близки (0,133 - 0,138 нм), особенно близки ионные радиусы $Э^{4+}$ (0,062 - 0,065 нм). Это свидетельствует о близости химических свойств элементов и их соединений. Относительно высокие значения электроотрицательностей (2,0 - 2,2) и положительные электродные потенциалы говорят о благородности этих металлов.

Для платиновых металлов в соединениях характерны степени окисления от 0 до +8, но при этом отмечается тенденция к понижению максимальной степени окисления в горизонтальных рядах, а в вертикальных диадах повышается устойчивость более высокой степени окисления

Ru	*Rh*	*Pd*
+4 (+6, +8)	+3 (+4, +6)	+2 (+4)
Os	*Ir*	*Pt*
+8 (+4, +6)	+4 (+3, +6)	+4 (+2)

В скобках указаны менее характерные степени окисления элементов.

Выделение, разделение и очистка (аффинаж) платиновых металлов представляет собой одну из сложнейших задач препаративной неорганической химии. Исходные руды подвергают обогащению, и из полученных концентратов выплавляют медь и никель. При электролитическом рафинировании никеля в анодных шламах концентрируются платиновые металлы, а при рафинировании меди, кроме того, – серебро и золото. Шламы растворяют в царской водке. При этом все платиновые металлы, кроме осьмия, переходят в раствор в виде комплексных кислот $H_2[ЭCl_6]$, а осьмий остается в осадке в виде OsO_4. Далее платину осаждают хлоридом аммония в виде $(NH_4)_2[PtCl_6]$ и затем последовательно выделяют остальные платиновые металлы в виде соединений $(NH_4)_2[ЭCl_6]$. Из маточного раствора упариванием в присутствии HNO_3 выделяют хлороиридат $(NH_4)_2[IrCl_6]$. После осаждения платины и иридия из раствора, подкисленного серной кислотой, выделяют палладий, рутений и родий в виде металлов путем восстановления цинком. При этом выделяются и остатки платины и иридия. На смесь порошкообразных металлов действуют царской водкой. Родий и рутений остаются в осадке в виде черни (тонкодисперсный порошок). Оставшийся в растворе палладий осаждают в виде нейтрального комплекса $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Родий из черни выделяют растворением в серной кислоте с последующим осаждением, например, в виде $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$, а рутений отгоняют в виде летучего RuO_4 с последующим восстановлением. Платиновые металлы высокой степени чистоты получают многократным повторением операций перевода их в раствор, осаждения и разложения соответствующих соединений.

В химическом отношении платиновые металлы принадлежат к благородным. В компактном состоянии они устойчивы к неокисляющим минеральным кислотам. Не действует на них и горячая азотная кислота (кроме палладия), и даже царская водка (кроме платины). По отношению к ще-

лочам их устойчивость сравнительно невелика. Все они взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей, переходя в растворимые соединения. Отношение платиновых металлов к кислотам и щелочам можно проиллюстрировать на следующих примерах

$$Ru + 6HCl_{конц} + O_2 \xrightarrow{t^\circ} H_2[RuCl_6] + 2H_2O$$

$$2Ru + 4KOH + 3O_2 \xrightarrow{сплавл} 2K_2RuO_4 + 2H_2O$$

$$Pd + 4HNO_{3\ конц} \xrightarrow{t^\circ} Pd(NO_3)_2 + 2NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$Os + 4H_2O_{2\ конц} \xrightarrow{t^\circ} [Os(H_2O)_2O_4] + 2H_2O$$

$$Os + 8HNO_{3\ конц} \longrightarrow [Os(H_2O)_2O_4] + 8NO_2 + 2H_2O$$

$$3Pt + 18HCl_{конц} + 4HNO_{3\ конц} \xrightarrow{t^\circ} 3H_2[PtCl_6] + 4NO \uparrow + 8H_2O$$

$$2Os + 4KOH + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2K_2[OsO_2(OH)_4]$$

Платиновые металлы различаются по отношению к кислороду (в обычных условиях и при нагревании).

Рутений и осьмий сравнительно легко окисляются кислородом, особенно при нагревании. При сильном нагревании с кислородом реагируют также родий и иридий. Практически не окисляются даже при нагревании палладий и платина.

Реакционная способность платиновых металлов по отношению к неметаллам при обычных условиях выражена слабо. Даже при нагревании они не реагируют с азотом, галогены лишь вызывают их повышенную коррозию, водород с платиновыми металлами химически не взаимодействует и плохо в них растворяется (кроме палладия). Палладий способен поглощать значительное количество водорода. Один объем палладия поглощает 900 объемов водорода при комнатной температуре. При сильном нагревании платиновые металлы способны вступать во взаимодействие с халькогенами (элементы VIA группы). Они образуют соединения также с бором, кремнием. Углерод с платиновыми металлами соединений не образует, но при повышенных температурах способен растворяться в них в значительных количествах.

Платина при умеренном нагревании в кислороде растворяет его с образованием смеси оксидов переменного состава. При дальнейшем нагре-

вании все они разлагаются, поэтому индивидуальные оксиды и их производные получают косвенным путем.

Оксид платины (II) *PtO* в чистом виде неизвестен. Однако соответствующий ему гидроксид платины (II) $Pt(OH)_2$ может быть получен при действии щелочи на $K_2[PtCl_4]$. Эту реакцию проводят без доступа воздуха, т.к. влажный гидроксид платины (II) легко окисляется.

Сравнительно устойчивым **оксидом является *PtO_2***, который образуется в гидратированном состоянии в виде красно-коричневого осадка при кипячении водного раствора $PtCl_4$ с содой. Гидрат диоксида платины растворим как в кислотах, так и в сильных щелочах

$$PtO_2 \cdot 4H_2O + 6HCl_{конц} = H_2[PtCl_6] + 6H_2O$$

$$PtO_2 \cdot 4H_2O + 2NaOH_{конц} = Na_2[Pt(OH)_6] + 2H_2O.$$

Продуктом непосредственного взаимодействия рутения с кислородом является сине-черный оксид RuO_2. При более высоких температурах (выше 873 К) образуются также следы RuO_4, который при охлаждении разлагается. **Оксид рутения (IV)** в воде и кислотах не растворяется. Из раствора осаждается в виде гидрата $RuO_2 \cdot xH_2O$. При прокаливании плавится и разлагается.

Оксид рутения (VIII) желто-оранжевого цвета, летучий, легкоплавкий, умеренно растворяется в воде. Реагирует с кислотами и щелочами, является сильным окислителем

$$RuO_4 + 6HCl_{разб} = H_2[RuCl_4O_2] + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$4RuO_4 + 4KOH_{конц} = 4KRuO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O.$$

При нагревании $(T \geq 373\ K)$ легко разлагается

$$RuO_4 = RuO_2 + O_2.$$

Для осьмия характерно образование OsO_4. Порошок осьмия всегда обладает характерным для OsO_4 запахом, т.к. окисление его на воздухе в незначительной степени происходит уже при комнатной температуре.

Оксид осьмия (VIII) *OsO_4* - светло-желтый, низкокипящий, весьма реакционноспособный; реагирует с водой (образуется почти нейтральный раствор)

$$OsO_4 + 2H_2O = [Os(H_2O)_2O_4],$$

концентрированной соляной кислотой

$$OsO_4 + 10HCl_{конц} = H_2[OsCl_6] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O,$$

щелочами

$$OsO_4 + 2KOH_{конц} = K_2[OsO_4(OH)_2].$$

Оксид осьмия OsO_4 - сильный окислитель, реагирует с водородом и типичными восстановителями

$$OsO_4 + 4H_2 = Os + 4H_2O \text{ (523 К)}.$$

Несмотря на высокую стоимость платиновые металлы широко применяются в различных областях техники, научных исследованиях, химических лабораториях, технологических процессах.

В химических лабораториях применяются различные изделия из платины - тигли, чашки, проволока, фольга и др.

Платина - платинородиевая термопара *Pt - (Pt* + 10 % *Rh)* применяется для измерения температур до ~ 1673 К. Широко используются платиновые термометры сопротивления.

Платинородиевый сплав применяют в качестве катализатора окисления аммиака в производстве HNO_3.

Платина легко впаивается в стекло, что позволяет изготавливать из стекла различные изделия, используемые в научных исследованиях (ячейки, электроды и др.).

Стеклянные нити в производстве стекловолокна вытягивают из платинородиевых лодочек. Платину и ее сплавы используют в ряде хирургических инструментов.

Платиноиридиевый сплав (90 % *Pt*) исключительно химически стоек и очень тверд. Из этого сплава, в частности, изготавливают тигли для выращивания монокристаллов лазерных материалов. Для повышения твердости платиновых сплавов в них добавляют осьмий. Из сплавов *Ir - W* изготавливают термопары, предназначенные для измерения температур до 2273 - 2573 К).

Все платиновые металлы, их сплавы и соединения используют в качестве катализаторов во многих органических синтезах.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит особенность электронного строения атомов элементов VIIIB группы?

2. Какие элементы образуют семейства железа и платины? Почему?

3. Почему железо, кобальт и никель обладают близкими свойствами?

4. Как изменяются радиус атома и энергия ионизации $E_{И1}$ в ряду *Fe* − *Co* − *Ni*?

5. Как изменяются $T_{пл}$ в ряду *Fe* − *Co* − *Ni*?

6. Где в ряду напряжений находятся *Fe, Co, Ni?*

7. Какие степени окисления характерны для железа, кобальта и никеля? Почему?

8. Опишите физические свойства простых веществ *Fe, Co* и *Ni*.

9. Сравните химические свойства *Fe, Co* и *Ni*.

10. Как получают чугун? Какие химические реакции протекают при этом?

11. Как получают сталь? Чем отличается сталь от чугуна? Почему?

12. Как получают в промышленности кобальт и никель?

13. Как относятся к кислотам и щелочам *Fe, Co* и *Ni*?

14. Как ведут себя *Fe, Co, Ni* по отношению к воде?

15. Какие процессы протекают при коррозии железа?

16. Какие продукты получаются при сгорании *Fe, Co* и *Ni* в атмосфере кислорода?

17. Как реагируют с неметаллами *Fe, Co, Ni*?

18. Какое вещество называется цементитом?

19. Можно ли получить оксиды *Fe, Co* и *Ni* в чистом виде?

20. Какими свойствами обладают оксиды *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II)?

21. Сравните свойства гидроксидов *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II).

22. Как получают оксиды $Э_2O_3$?

23. Что представляют собой соединения $Э_3O_4$? Какими свойствами они обладают?

24. Как изменяются свойства Fe_2O_3 после прокаливания?

25. Как получают гидроксиды $Э(OH)_3$? Какими свойствами они обладают?

26. Почему ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ легко окисляется?

27. Как ведут себя соли *Fe*(II) в присутствии кислорода?

28. Что происходит при нагревании солей *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II)?

29. Сравните свойства солей *Fe*(III), *Co*(III), *Ni*(III).

30. Сравните склонность к гидролизу солей *Fe*(II) и *Fe*(III). В каком случае гидролиз протекает сильнее? Почему?

31. Сравните окислительно-восстановительные свойства соединений *Fe*(II), *Co*(II), *Ni*(II).

32. Сравните окислительно-восстановительные свойства соединений *Fe*(III), *Co*(III), *Ni*(III).

33. Напишите уравнения реакций, позволяющих открыть присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе.

34. Почему в водных растворах нельзя получить Fe_2S_3, Fe_2I_3, $Fe_2(SO_3)_3$ по обменному механизму?

35. Какими окислительно-восстановительными свойствами обладают соли кобальта (III)?

36. Какое влияние оказывает природа лигандов на окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений?

37. Как получают соединения *Fe*(VI)? Какими свойствами они обладают?

38. Где применяются *Fe*, *Co, Ni* и их соединения?

39. Дайте общую характеристику платиновых металлов.

40. Как разделяют платиновые металлы при их получении?

41. Как относятся платиновые металлы к кислотам?

42. Как относятся платиновые металлы к щелочам?

43. Как относятся платиновые металлы к неметаллам?

44. Какими свойствами обладают оксиды платины (II) и (IV)? Как их получают?

45. Какими свойствами обладают оксиды *Ru*(VIII) и *Os*(VIII)?

46. Где используют платиновые металлы и их соединения?

ТЕМА 13

Подгруппы меди и цинка

Краткое содержание:

1) общая характеристика элементов подгруппы меди;
2) нахождение в природе, способы получения;
3) соединения меди (I), (II); оксиды, гидроксиды, соли и комплексные соединения; методы получения и свойства;
4) соединения серебра (I); оксид, его свойства; нитрат, галогениды, их свойства;
5) комплексные соединения серебра (I); получение, свойства;
6) соединения золота (I), свойства и способы получения;
7) соединения золота (III), оксид, гидроксид, галогениды, способы получения; комплексные соединения;
8) применение меди, серебра, золота и их соединений;
9) общая характеристика элементов подгруппы цинка;
10) нахождение в природе, получение и свойства;
11) оксиды и гидроксиды (II), свойства, получение;
12) соли, общая характеристика солей, растворимость, гидролиз, получение, свойства;
13) комплексные соединения;
14) соединения ртути (I), получение, устойчивость, реакции диспропорционирования; соли ртути (I), каломель;
15) применение цинка, кадмия, ртути и их соединений.

Медь, серебро и золото, образующие IB группу периодической системы, имеют общую электронную конфигурацию $(n - 1)d^{10}ns^1$ (валентные электроны) вместо $(n - 1)d^9ns^2$ (по правилу Клечковского). Переход («провал») одного ns-электрона на (n – 1)d-орбиталь происходит вследствие устойчивости d^{10}-конфигурации. Некоторые данные об элементах подгруппы меди приведены в табл. 13.1.

У элементов подгруппы меди первая энергия ионизации, как видно из таблицы, существенно выше, чем у s-элементов I группы. Это объясняется проникновением внешнего ns-электрона под экран $(n - 1)d^{10}$-электронов. Уменьшение первой энергии ионизации при переходе от меди к серебру можно объяснить увеличением радиуса атома, а дальнейшее увеличение ее у золота – проникновением 6s-электрона не только под экран $5d^{10}$-электронов, но и под экран $4f^{14}$-электронов.

Таблица 13.1

Основные сведения об элементах IB группы

Свойство		*Cu*	*Ag*	*Au*
Валентные электроны		$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$5d^{10}6s^1$
Атомный радиус, нм		0,128	0,144	0,144
Условный радиус иона $Э^+$, нм		0,098	0,113	0,137
Энергия ионизации, эВ	$Э^0 \rightarrow Э^+$	7,73	7,58	9,23
	$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$	20,29	21,49	20,5
	$Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$	36,8	34,8	30,5
Электроотрицательность		2,0	1,9	2,3
$T_{пл}$, К		1356	1233,5	1336
$T_{кип}$, К		2873	2485	3220
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3		8,96	10,5	19,3
$\varphi^0(Э^+/Э)$, В		0,521	0,799	1,691
$\varphi^0(Э^{2+}/Э)$, В		0,337	-	-
$\varphi^0(Э^{3+}/Э)$, В		-	-	1,5
Содержание в земной коре, % (мол. доли)		$3{,}6\cdot 10^{-3}$	$1{,}6\cdot 10^{-4}$	$5\cdot 10^{-8}$

Вторая энергия ионизации (удаление электрона с (n – 1)d^{10}-орбиталей) у всех трех элементов близка и по значению заметно меньше, чем у щелочных металлов. Поэтому элементы подгруппы меди могут проявлять не только степень окисления +1, но и +2. Степень окисления +1 устойчива только для серебра за счет особой прочности $4d^{10}$-конфигурации, сформировавшейся еще у предшественника серебра по периодической таблице – палладия ($[Kr]5s^04d^{10}$). Конфигурации $3d^{10}$ и $5d^{10}$ гораздо в большей степени подвержены возбуждению и распариванию d-электронов, поэтому у меди появляется устойчивая степень окисления +2, а у золота, где сказывается дополнительное отталкивающее влияние электронов $4f^{14}$-экрана, степень окисления +3.

Медь и серебро можно окислить до *Cu*(III) и *Cu*(IV), *Ag*(II) и *Ag*(III), а золото - до $Au(V)$.

Высокая электроотрицательность (см. табл. 13.1) *Cu*, *Ag* и *Au* обусловливает бóльшую склонность этих элементов к образованию ковалентной связи, чем у щелочных металлов. Это проявляется в соединениях с кислородом и галогенами и особенно в комплексных соединениях.

Для степени окисления +1 характерна sp-гибридизация АО с линейной структурой комплексов: $[Ag(NH_3)_2]^+, [Au(CN)_2]^-$. Медь со степенью окисления +2 может образовывать два типа комплексов: с тетраэдрической

конфигурацией (sp^3-гибридизация), например, $[CuBr_4]^{2-}$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$ и др., а также с тригонально-бипирамидальной (sp^3d-гибридизация), например, $[CuCl_5]^{3-}$ и $[Cu(NH_3)_2(NCS)_3]^-$.

Для степени окисления +3 характерны dsp^2 и sp^3d^2-гибридизация, что дает плоскоквадратичное $[AuCl_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$, $[Au(OH)_4]^-$ и октаэдрическое $[AuBr_6]^{3-}$, $[CuF_6]^{3-}$ расположение лигандов.

Наибольшей распространенностью среди других элементов IB группы выделяется медь (см. табл. 13.1). Из природных соединений меди наибольшее значение имеют минералы: медный колчедан (халькопирит) $CuFeS_2$, медный блеск Cu_2S, а также куприт Cu_2O, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ и др.

Серебро входит в состав сульфидных минералов других металлов (Pb, Zn, Cd и др.). Для Cu, Ag и Au довольно обычны также арсенидные, стибидные и сульфидарсенидные минералы. Медь, серебро и особенно золото встречаются в природе в самородном состоянии.

Медь получают пирометаллургическим восстановлением окисленных сульфидных концентратов. Выделяющийся при обжиге SO_2 идет на производство серной кислоты. Восстановленную черновую медь очищают электрохимическим рафинированием. Из анодного шлама извлекают благородные металлы, селен, теллур и др.

Серебро получают при переработке полиметаллических (серебряно-свинцово-цинковых) сульфидных руд. После окислительного обжига концентрата плавку ведут так, чтобы серебром обогащался расплав цинка. Затем цинк отгоняют, а черновое серебро подвергают электрохимическому рафинированию.

При цианидном способе добычи золота сначала золотоносную породу отмывают водой, затем обрабатывают раствором $NaCN$ на воздухе. При этом золото образует комплекс $Na[Au(CN)_2]$, из которого его осаждают цинком

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn = Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au\,.$$

При ртутном способе золотоносную породу обрабатывают ртутью и получают амальгаму золота. Затем ртуть отгоняют, остается металлическое золото.

В виде простых веществ медь, серебро и золото – очень пластичные, вязкие, хорошо тянущиеся в проволоку блестящие металлы соответственно красного, белого и желтого цветов. Медь и серебро обладают наивысшей среди металлов теплопроводностью и электропроводностью.

В электрохимическом ряду эти металлы стоят за водородом, их электродные потенциалы положительны (см. табл. 13.1), поэтому они не взаимодействуют с водой и кислотами-неокислителями.

Химическая активность меди и ее аналогов невелика и убывает с возрастанием порядкового номера элемента.

На воздухе медь покрывается рыхлым слоем основных карбонатов (зеленеет) $2Cu + H_2O + O_2 + CO_2 = (CuOH)_2CO_3$, серебро чернеет ($Ag_2S$) от наличия сероводорода $4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$, а золото не изменяется.

В реакцию с кислородом вступает только медь, давая при нагревании до 673 К преимущественно оксид меди (II), а при более высокой температуре - Cu_2O. С азотом, водородом и углеродом металлы IB группы не взаимодействуют, но активно окисляются всеми галогенами. Медь при низких температурах не взаимодействует с фтором из-за образования плотной пленки CuF_2. Агрессивность воздействия галогенов на золото возрастает в ряду: $Br_{2(ж)} > I_{2(г)} > Cl_{2(г)} > F_{2(г)}$.

С парами брома золото взаимодействует уже при комнатной температуре

$$2Au + 2Br_2 = AuBr + AuBr_3.$$

С остальными галогенами золото реагирует при более высоких температурах

$$2Au + I_2 = 2AuI \text{ (393 - 666 К)}$$

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3 \text{ (до 423 К)}$$

$$2Au + 3F_2 = 2AuF_3 \text{ (573 - 673 К)}$$

В расплавленной сере медь и серебро превращаются в сульфиды Cu_2S и Ag_2S.

Медь и серебро взаимодействуют с азотной и концентрированной серной кислотой, а золото – только с концентрированной селеновой и царской водкой

$$Cu + 2H_2SO_{4\ конц.} = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$2Au + 6H_2SeO_4 \xrightarrow{t^\circ} Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$$

$$Au + HNO_{3\ конц.} + 4HCl_{конц.} = H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

Металлы IB группы устойчивы к действию растворов и расплавов гидроксидов щелочных элементов, но благодаря комплексообразованию они могут реагировать с цианидами щелочных металлов и раствором аммиака в присутствии кислорода

$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH\ .$$

Медь, несмотря на расположение в ряду напряжений после водорода, может взаимодействовать с раствором цианида щелочного металла в отсутствии окислителя с выделением водорода

$$2Cu + 4KCN + 2H_2O = 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2\uparrow$$

Оксиды и гидроксиды меди, серебра и золота – твердые амфотерные, не взаимодействующие с водой вещества. Наибольшей термической устойчивостью обладает оксид меди (I). Остальные оксиды и гидроксиды при нагревании разлагаются. С ростом степени окисления и при переходе от *Cu* к *Ag* термическая устойчивость оксидов падает.

Оксид меди (I) *Cu_2O* (темно-красный) плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется кислородом воздуха

$$2Cu_2O + O_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 4Cu(OH)_2$$

Оксид меди (I) взаимодействует с кислотами и щелочами

$$Cu_2O + H_2SO_{4\ разб.} = CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$$

$$Cu_2O + 4HCl_{конц.} = 2H[CuCl_2] + H_2O$$

$$Cu_2O + 2NaOH_{конц.} + H_2O \leftrightarrow 2Na[Cu(OH)_2],$$

растворяется в концентрированном растворе аммиака с образованием комплексного соединения $[Cu(NH_3)_2]OH$.

Оксид меди (II) *CuO* (коричнево-черный) при прокаливании разлагается

$$4CuO = 2Cu_2O + O_2,$$

реагирует с кислотами, концентрированными щелочами

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$$

$$CuO + 2NaOH_{конц.} + H_2O = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Оксид меди (II) в лаборатории может быть получен при разложении нитрата меди (II)

$$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CuO + 4NO_2 + O_2.$$

Гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$ выпадает в виде голубого осадка при обработке растворов солей меди (II) щелочами

$$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2.$$

В раствор $Cu(OH)_2$ переводится действием раствора аммиака

$$Cu(OH)_{2\,(T)} + 4NH_{3\,(p-p)} = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-.$$

Реагирует с разбавленными кислотами и концентрированными щелочами

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH_{конц.} = Na_2[Cu(OH)_4].$$

Большинство соединений Cu (I) легко окисляется даже кислородом воздуха, переходя в устойчивые соединения меди (II)

$$4CuCl + O_2 + 4HCl = 4CuCl_2 + 2H_2O.$$

В растворах степень окисления +1 стабилизируется в присутствии лигандов π-акцепторного типа. Так, в растворах равновесие

$$2\overset{1+}{Cu}_{p-p} \leftrightarrow \overset{0}{Cu}_{(K)} + \overset{2+}{Cu}_{(p)}$$

смещается в сторону образования производных Cu (I) в присутствии, например, ионов CN^-, I^-.

Для меди характерна степень окисления +2, поэтому число производных Cu (II) значительно больше, чем производных Cu (I). Для меди (II) характерны как катионные, так и анионные комплексы. В водном растворе ион Cu^{2+} существует в виде голубого аквакомплекса $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Такую же окраску имеют большинство кристаллогидратов, например, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и др.

В избытке щелочи, цианидов и галогенидов щелочных металлов образуются анионные комплексы-купраты, например, $\overset{+1}{M}_2[Cu(OH)_4]$, $\overset{+1}{M}_2[Cu(CN)_4]$, $\overset{+1}{M}_2[CuCl_4]$.

В водных растворах гидроксокомплексы Cu(II) легко разлагаются, что свидетельствует о слабости кислотных свойств $Cu(OH)_2$. Цианокупраты (II) вполне устойчивы и хорошо растворимы в воде.

Для серебра устойчива степень окисления +1, поэтому наиболее распространенными являются соединения Ag(I).

Оксид серебра (I) Ag_2O темно-коричневый, при нагревании разлагается, реагирует с водой, образуя слабощелочной раствор

$$Ag_2O_{(тв)} + H_2O \leftrightarrow 2AgOH_{(р\text{-}р)} = 2Ag^+ + 2OH^- \quad (K = 10^{-7,7})$$

Проявляет амфотерные свойства. Реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами и гидратом аммиака

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$$

Получают Ag_2O при действии раствора щелочи на соли Ag (I)

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O\,.$$

Гидроксид $AgOH$ крайне неустойчив и уже в момент появления разлагается с образованием Ag_2O.

Большинство соединений серебра (I) при небольшом нагревании и при действии света легко распадаются, и это используется, например, для приготовления светочувствительных эмульсий. Важное значение имеет $AgNO_3$, из которого получают все остальные производные серебра. В водном растворе $AgNO_3$ не гидролизуется в связи с отсутствием протолитической активности у иона Ag^+. Поэтому в водном растворе можно получить Ag_2CO_3, в то время как $CuCO_3$ с помощью обменных реакций получить нельзя

$$2AgNO_3 + K_2CO_3 = Ag_2CO_3\downarrow + 2KNO_3$$

$$2Cu(NO_3)_2 + 2K_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + CO_2 + 4KNO_3$$

Из-за высокой устойчивости цианидных и тиосульфатных комплексов малорастворимые галогениды серебра взаимодействуют с KCN и $Na_2S_2O_3$

$$AgBr_{(T)} + 2Na_2S_2O_{3\,(р-р)} = Na_3[Ag(S_2O_3)_2]_{(р-р)} + NaBr_{р-р}$$

$$AgI_{(T)} + 2KCN_{конц.} = K[Ag(CN)_2]_{(р-р)} + KI_{(р-р)}$$

Для золота характерна степень окисления +3. Значительно реже встречаются соединения золота (I). Эти соединения легко окисляются даже кислородом воздуха и для них характерна реакция диспропорционирования

$$3\overset{+1}{Au}Cl_{(T)} + KCl_{(р-р)} = K[\overset{+3}{Au}Cl_4]_{(р-р)} + 2\overset{0}{Au}_{(T)}\,.$$

При нагревании они легко распадаются

$$2AuCl = 2Au + Cl_2 \quad (562\ \text{К})$$

Разлагаются горячей водой

$$3AuCl + H_2O_{(гор.)} = H[AuCl_3(OH)] + 2Au\downarrow.$$

Реагируют с кислотами, щелочами и гидратом аммиака, вступают в реакции комплексообразования

$$AuCl + KCl_{(конц.)} = K[AuCl_2].$$

Из бинарных соединений золота (III) известны Au_2O_3, AuF_3, $AuBr_3$, $Au(OH)_3$.

Основным исходным продуктом для получения других соединений золота (III) является $AuCl_3$, который получают взаимодействием порошка Au с избытком Cl_2 при 473 К. Из бинарных соединений в воде растворимы только $AuCl_3$ и $AuBr_3$, состоящие из димерных молекул Au_2X_6 (X – галоген).

Галогениды, оксид и гидроксид Au (III) - амфотерные соединения с преобладанием кислотных признаков.

Оксид золота (III) Au_2O_3 коричнево-черный, термически неустойчивый, не реагирует с водой, но реагирует с кислотами и концентрированными щелочами с образованием комплексных соединений

$$Au_2O_3 + 8HCl_{конц.} = 2H[AuCl_4] + 3H_2O$$

$$Au_2O_3 + 2NaOH_{конц.} + 3H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2Na[Au(OH)_4].$$

Получают его из раствора в виде гидрата $Au_2O_3 \cdot nH_2O$.

Кислотный характер галогенидов Au (III) проявляется в их склонности к образованию галогеноауратов (III), большинство из которых хорошо растворимы в воде.

Особая склонность Au (III) к образованию анионных комплексов проявляется, например, при гидролизе галогенидов

$$AuCl_3 + H_2O \leftrightarrow H[Au(OH)Cl_3]$$

$$AuCl_3 + H_2O \leftrightarrow H_2[AuOCl_3]$$

Для золота (III) известны также нитрато-, сульфато-, циано-, сульфидоаураты (III) щелочных металлов.

Элементы IB группы широко используются на практике.

Около половины добываемой меди используется в электротехнике. Важное значение имеют сплавы меди. Наиболее применимы латуни (60 % *Cu*, 40 % *Zn*), бронзы (90 % *Cu*, 10 % *Sn*), мельхиор (68 % *Cu*, 30 % *Ni*, 1 % *Mn*, 1 % *Fe*), нейзильбер (65 % *Cu*, 20 % *Zn*, 15 % *Ni*) и др.

Медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) применяют в качестве ядохимиката, а также в гальванике.

Главным потребителем серебра является электротехника и радиоэлектроника. Соединения серебра применяются в фотографии, медицине. Серебро используют при изготовлении серебряно-цинковых аккумуляторов, зеркал оптических приборов, ювелирных изделий и украшений.

Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в различных органических синтезах.

Золото является эквивалентом денег и бóльшая часть его находится в хранилищах банков. Главным техническим потребителем золота является радиоэлектроника. Золото используется также для изготовления зубных протезов, украшений, золочения.

Цинк, кадмий и ртуть – полные электронные аналоги и являются последними d-элементами соответственно четвертого, пятого и шестого периодов, поэтому имеют полностью заполненные (n – 1)d- и ns-орбитали. Такое электронное строение определяет практически единственную характерную для всех этих элементов степень окисления +2. Ртуть, кроме того, способна образовывать соединения кластерного типа со связью *Hg – Hg*, в которых она имеет степень окисления +1. Катион диртути Hg_2^{2+} в таких соединениях образован по донорно-акцепторному механизму

$$:\overset{0}{Hg} + \square Hg^{2+} = [Hg \xrightarrow{\sigma} Hg]^{2+}$$

Имея электронную конфигурацию (n – 1)$d^{10}ns^2np^0$, цинк и его аналоги отличаются от остальных d-элементов и, наоборот, проявляют сходство с p-элементами больших периодов. Основные сведения об элементах подгруппы цинка приведены в табл. 13.2. У элементов подгруппы цинка две первые энергии ионизации выше, чем у d-элементов соответствующих периодов. Это объясняется проникновением внешних ns^2-электронов под экран (n – 1)d-электронов. Уменьшение энергии ионизации при переходе от *Zn* к *Cd* обусловлено увеличением радиуса атома, дальнейшее увеличение энергии ионизации у ртути обусловлено проникновением $6s^2$-электронов не только под экран $5d^{10}$-электронов, но и под экран $4f^{14}$-электронов. Значения третьих энергий ионизации довольно высоки, что свидетельствует об устойчивости электронной конфигурации (n – 1)d^{10}.

Таблица 13.2

Основные сведения об элементах IIB группы

Свойство	*Zn*	*Cd*	*Hg*
Валентные электроны	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$5d^{10}6s^2$
Атомный радиус, нм	0,139	0,156	0,160
Условный радиус иона $Э^{2+}$, нм	0,083	0,099	0,112
Энергия ионизации, эВ			
$Э^0 \rightarrow Э^+$	9,39	8,99	10,44
$Э^+ \rightarrow Э^{2+}$	17,96	16,90	18,8
$Э^{2+} \rightarrow Э^{3+}$	39,7	37,5	32,4
Электроотрицательность	1,5	1,7	1,8
$T_{пл}$, К	692,7	594,3	234,3
$T_{кип}$, К	1179,4	1039,7	629,8
Плотность$\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	7,14	8,65	13,5 (жидк.)
$\varphi^0(Э^{2+}/Э)$, В	-0,763	-0,403	+0,854
Содержание в земной коре, % (мол. доли)	$1{,}5\cdot 10^{-3}$	$7{,}6\cdot 10^{-6}$	$7\cdot 10^{-7}$

Химия и металлохимия кадмия (как и серебра в IB группе) и его гомологов по группе несколько различаются. Эта вторичная периодичность в подгруппе объясняется двумя причинами: во-первых, кайносимметричностью 3d-электронов атомов меди и цинка и ее последствиями; во-вторых, на химию золота и ртути оказывает большое влияние совместное действие d- и f-контракции (сжатия).

Содержание элементов подгруппы цинка в земной коре относительно невелико и уменьшается от *Zn* к *Hg* (см. табл. 13.2). Важнейшие цинковые руды *ZnS* (цинковая обманка) и $ZnCO_3$ (смитсонит). Кадмий сопутствует цинку в полиметаллических сульфидных рудах и редко образует самостоятельное месторождение *CdS* (гринокит). Самородная ртуть встречается в природе, а главной рудой в производстве ртути является киноварь *HgS*.

Для получения цинка и кадмия из сульфидных концентратов их подвергают окислительному обжигу, а затем проводят карботермическое восстановление. Наряду с пирометаллургическим цинк и кадмий получают и гидрометаллургическим способом (электролиз).

Ртуть получают при окислении *HgS*

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2 .$$

В виде простых веществ цинк, кадмий и ртуть – серебристо-белые металлы, относящиеся к тяжелым. Ртуть – единственный металл, жидкий в

обычных условиях. В подгруппе цинка в отличие от IIA группы сверху вниз уменьшается химическая активность элементов, а ртуть можно отнести к благородным металлам $\left(\varphi^0_{Hg^{2+}/Hg} = +0{,}854\ \text{В}\right)$.

На воздухе металлы IIB группы теряют блеск, т.к. покрываются оксидной пленкой. Ртуть окисляется медленно, а цинк и кадмий при нагревании сгорают до оксидов *ЭО*. При нагревании *Zn* и *Cd* реагируют с галогенами и халькогенами (VIA группа). При растирании серы с ртутью на холоде образуется *HgS*.

Цинк – химически активный металл, легко растворяется в кислотах, а при нагревании и в щелочах

$$Zn + 2H_3O^+ + 2H_2O = H_2\uparrow + [Zn(H_2O)_4]^{2+}$$

$$Zn + 2OH^- + 2H_2O = H_2\uparrow + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Кадмий в щелочах практически не растворяется, а в кислотах – менее энергично, чем цинк.

Ртуть растворяется только в кислотах-окислителях. При этом могут получиться производные как *Hg*(I), так и *Hg*(II)

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

$$6Hg_{(изб.)} + 8HNO_{3\,(разб.)} = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O\,.$$

Цинк и кадмий по отношению к HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 ведут себя значительно активнее. Например, цинк очень разбавленную HNO_3 восстанавливает максимально (до NH_4^+)

$$4Zn + 10H\overset{+5}{N}O_{3\,(очень\ разб.)} = 4Zn(NO_3)_2 + \overset{-3}{N}H_4NO_3 + 3H_2O\,.$$

Цинк, кадмий и ртуть легко образуют сплавы как друг с другом, так и с другими металлами. Сплавы ртути с другими металлами – амальгамы – обычно жидки или тестообразны.

Оксиды ZnO - белый, CdO - коричневый, HgO - желтый получают непосредственно из элементов. Это твердые вещества, не взаимодействующие с водой; не плавясь, возгоняются и в парообразном состоянии разлагаются на металл и кислород. В ряду $ZnO - CdO - HgO$ термическая устойчивость понижается. Эта закономерность сохраняется и для других бинарных соединений цинка (II), кадмия (II) и ртути (II).

Оксид цинка (II) амфотерен и может взаимодействовать с кислотами и щелочами, а **оксиды *CdO* и *HgO*** - основные оксиды.

Гидроксиды цинка и кадмия выпадают в виде бесцветных гелеобразных осадков при обработке водных растворов их солей разбавленными растворами щелочей. При этом $Zn(OH)_2$ легко растворяется в избытке щелочи. Гидроксид кадмия (II) может растворяться в концентрированной щелочи при нагревании.

Так как $Hg(OH)_2$ крайне нестоек, из водного раствора выделяется HgO

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O\,.$$

Гидроксиды цинка (II) и кадмия (II) легко растворяются в кислотах и аммиаке

$$Zn(OH)_2 + 4NH_{3\,(p-p)} = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + 6NH_{3\,(p-p)} = [Cd(NH_3)_6](OH)_2\,.$$

Нитраты, сульфаты, хлораты и перхлораты цинка (II), кадмия (II) и ртути (II) относятся к хорошо растворимым в воде соединениям. Растворимы большинство галогенидов цинка и кадмия (кроме фторидов). Сульфиды, карбонаты, ортофосфаты элементов IIB группы являются малорастворимыми.

Для цинка (II) и кадмия (II) известны средние карбонаты $ZnCO_3$ и $CdCO_3$. Карбонат кадмия получают обменной реакцией

$$Cd(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CdCO_3\downarrow + 2KNO_3$$

В случае же солей цинка аналогичная реакция не происходит, так как выпадает менее растворимый, чем $ZnCO_3$ и $Zn(OH)_2$, основной карбонат цинка

$$2ZnCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (ZnOH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 4NaCl$$

Происходит взаимное усиление гидролиза $ZnCl_2$ и Na_2CO_3.

Средний карбонат цинка (II) получают с помощью реакции

$$ZnCl_2 + 2NaHCO_3 = ZnCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaCl + H_2O$$

При растворении в воде соединений Э(II) образуются устойчивые аквакомплексы типа $[Э(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Э(H_2O)_6]^{2+}$. Поэтому для *Zn*(II), *Cd*(II) и *Hg*(II) характерны кристаллогидраты, например, $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, $ZnSO_4\cdot 7H_2O$, $Cd(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, $Hg(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ и др. Нитрат ртути (II)

существует только в кислых растворах, при разбавлении он необратимо гидролизуется с осаждением HgO.

Цинк и его аналоги образуют различные анионные комплексы, например, гидроксокомплексы $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_4[Cd(OH)_6]$, цианокомплексы $K_2[Э(CN)_4]$, галогенидокомплексы $K_2[ЭCl_4]$, $Na_2[ЭBr_4]$ и др.

Вследствие усиления способности к π-дативному взаимодействию в ряду $Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}$ устойчивость комплексов с лигандами, способными быть акцепторами электронных пар, увеличивается, например

Комплекс	$[ZnCl_4]^{2-}$	$[CdCl_4]^{2-}$	$[HgCl_4]^{2-}$
$\lg\beta_n$	–1,52	1,7	15,2

где β_n - константа образования комплекса.

Таким образом, если комплексные галогениды Zn(II) по устойчивости относятся к двойным солям, то комплексы Hg(II) очень устойчивы и легко образуются в растворах.

Производные ртути (II) проявляют окислительные свойства

$$2Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg_2^{2+}, \quad \varphi^0_{298} = 0{,}92\ B$$

$$Hg^{2+} + 2\bar{e} = Hg, \quad \varphi^0_{298} = 0{,}85\,B,$$

например

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = Hg_2(NO_3)_2$$

$$HgCl_2 + SO_2 + 2H_2O = Hg + H_2SO_4 + 2HCl\,.$$

Для **ртути (I)** известны черный оксид Hg_2O, галогениды Hg_2X_2, некоторые соли.

Большинство производных ртути (I) бесцветны и труднорастворимы в воде. Хорошо растворяется $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, являющийся основным исходным веществом для получения других производных ртути (I).

Дихлорид диртути Hg_2Cl_2 - каломель – белое летучее вещество, чувствительное к свету, не растворяется в воде, не образует кристаллогидратов, разлагается разбавленными кислотами и не растворяется в щелочах, окисляется концентрированными азотной и серной кислотами, реагирует с гидратом аммиака

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_{3\,(р-р)} = \underbrace{Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg_{(ж)}}_{\text{черный осадок}} + NH_4Cl$$

Соединения $Hg(\text{I})$ в зависимости от условий проявляют восстановительные и окислительные свойства, например

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4.$$

Они также склонны к диспропорционированию с выделением свободной ртути и образованием соответствующего соединения ртути (II)

$$Hg_2^{2+} = Hg_{(ж)} + Hg^{2+}, \quad \varphi^0_{298} = -0{,}131 \text{ В}$$

$$Hg_2Cl_2 \underset{HCl_{разб.}}{\overset{\tau}{\rightarrow}} HgCl_2 + Hg_{(ж)}$$

Цинк, кадмий, ртуть и их соединения находят широкое применение на практике.

Цинк входит в состав ряда важных сплавов, например, латуни. В большом количестве проводят цинкование железа с целью защиты от коррозии. Из цинка делают аноды химических источников электрической энергии, ZnS применяют в качестве люминофора.

Кадмий входит в состав различных сплавов, а кадмиевые покрытия применяются для защиты от коррозии. Сульфид, селенид и теллурид кадмия применяются в полупроводниковых приборах; CdS и $CdSe$ используются в качестве пигментов в лаках и красках.

Уникальные свойства ртути делают ее незаменимой в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях. Ртуть применяется в качестве электрода (катода) при электролизе раствора $NaCl$, для выделения и очистки металлов в амальгамной металлургии (получают *Cd, Tl, Ga, In*, редкоземельные металлы, *Pb, Zn, Sb* и другие, а также сплавы тугоплавких металлов), в полярографии, в производстве люминесцентных ламп, при производстве термометров.

Некоторые соединения цинка и ртути используются в медицине. Сульфат цинка является одним из видов микроудобрений.

Необходимо помнить, что для человека наибольшую опасность представляют пары ртути и ее соединения, т.к. они плохо выводятся из организма. Упругость паров ртути достаточно высока даже при комнатной температуре, поэтому ртуть должна храниться в герметичной толстостенной стеклянной посуде. При разливе ртуть необходимо немедленно собрать и провести демеркуризацию места разлива, т.к. ртуть разбивается на

мельчайшие очень подвижные шарики и их невозможно полностью собрать механическим способом.

Хорошие результаты дает обработка загрязненных ртутью поверхностей 1 %-ным раствором $KMnO_4$, подкисленным соляной кислотой.

Для демеркуризации используют также растворы $FeCl_3$, иода в растворе KI, мелкодисперсную серу.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему у меди, серебра и золота наблюдается «провал» одного ns-электрона на (n – 1)d-орбиталь?
2. Почему первая энергия ионизации у элементов подгруппы меди существенно выше, чем у s-элементов I группы?
3. Какие степени окисления могут проявлять элементы IB группы?
4. Почему степень окисления +1 характерна для серебра?
5. Как изменяется радиус в ряду $Cu - Ag - Au$?
6. Как изменяется условный радиус иона в ряду $Cu^+ - Ag^+ - Au^+$?
7. Как изменяется плотность в подгруппе меди?
8. Чем обусловлена бóльшая склонность к образованию ковалентной связи у элементов подгруппы меди по сравнению со щелочными металлами?
9. Какие типы гибридизации характерны для *Cu*, *Ag* и *Au* в их соединениях?
10. Как получают медь, серебро и золото?
11. Какими физическими свойствами обладают медь, серебро и золото?
12. Как изменяется химическая активность в ряду $Cu - Ag - Au$?
13. Как реагируют элементы подгруппы меди с неметаллами?
14. Как реагируют элементы подгруппы меди с кислотами?
15. Как реагируют элементы подгруппы меди с цианидами?
16. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды меди (I) и меди (II)?
17. В каком виде существуют в растворе ионы Cu^{2+}?
18. Как получают анионные комплексы меди?
19. Какими свойствами обладают оксид и гидроксид серебра (I)?
20. Какими свойствами обладают соли серебра (I)? Как их получают?
21. Как взаимодействуют малорастворимые галогениды серебра (I) с KCN, $Na_2S_2O_3$?
22. Какие степени окисления проявляет золото?

23. Какими свойствами обладают соединения золота (I)?

24. Какие соединения золота (III) известны? Какими свойствами они обладают?

25. Какими свойствами обладает оксид золота (III)?

26. Где применяются элементы IB группы и их соединения?

27. В чем особенность элементов IIB группы?

28. Как образуется катион Hg_2^{2+}?

29. Почему первая энергия ионизации у элементов подгруппы цинка выше, чем у d-элементов соответствующих периодов?

30. Почему химия и металлохимия кадмия отличается от Zn и Hg?

31. Как изменяется радиус атома и иона в ряду $Zn - Cd - Hg$?

32. Как изменяются физические свойства в подгруппе цинка?

33. Как изменяется стандартный электродный потенциал в подгруппе цинка?

34. Как получают цинк, кадмий, ртуть?

35. Как изменяется химическая активность в ряду $Zn - Cd - Hg$?

36. Какими свойствами обладают оксиды и гидроксиды *Zn*(II), *Cd*(II), *Hg*(II)?

37. Какими свойствами обладают соли *Zn*(II), *Cd*(II), *Hg*(II)?

38. Как изменяется устойчивость комплексов в подгруппе цинка?

39. Приведите уравнения реакций, характеризующих окислительно-восстановительные свойства соединений ртути (II).

40. Какими свойствами обладают соединения ртути (I)?

41. Где применяются цинк, кадмий, ртуть и их соединения?

ТЕМА 14

f-Элементы. Лантаноиды и актиноиды

Краткое содержание:

1) общая характеристика лантаноидов;
2) нахождение в природе;
3) понятие о способах разделения лантаноидов;
4) изменение химических свойств в ряду лантаноидов;
5) периодичность изменения характерных степеней окисления;
6) физические и химические свойства лантаноидов;
7) соединения лантаноидов (III); оксиды и гидроксиды: получение, свойства;
8) общая характеристика солей, их гидролиз;
9) соединения европия (II), иттербия (II), самария (II), тулия (II), неодима (II), получение, окислительно-восстановительные свойства;
10) соединения церия (IV), празеодима (IV), тербия (IV), неодима (IV), диспрозия (IV); окислительно-восстановительные свойства;
11) применение лантаноидов и их соединений;
12) общая характеристика актиноидов;
13) изменение химических свойств в ряду актиноидов;
14) близость свойств тория, протактиния и урана в высшей степени окисления к свойствам d-элементов IV, V, VI групп соответственно;
15) торий, химические свойства; оксид, гидроксид, соединение с галогенами, получение, свойства; общая характеристика солей тория;
16) уран, изотопный состав, химические свойства;
17) соединения урана (IV), их окислительно-восстановительные свойства, получение;
18) соединения урана (VI), оксид и гидроксид; получение, свойства; соли уранила; уранаты и диуранаты;
19) плутоний, получение, свойства; общая характеристика соединений плутония; комплексные соединения актиноидов;
20) применение актиноидов и их соединений.

В шестом и седьмом периодах периодической системы Д.И. Менделеева наряду с s-, p- и d-элементами появляются f-элементы (по 14 элементов в периоде), в атомах которых происходит заполнение (n – 2)f-орбиталей.

Эти элементы образуют два семейства: семейство лантаноидов и семейство актиноидов.

Общей электронной конфигурацией f-элементов по правилу Клечковского должна быть конфигурация $ns^2(n-2)f^{1-14}$, однако вследствие энергетической близости 4f- и 5d-, 5f- и 6d-орбиталей наблюдается некоторое отклонение от этого правила. Основные сведения о лантаноидах приведены в табл. 14.1.

Отклонение от правила Клечковского наблюдается для лантана и гадолиния. В соответствии с этим правилом лантан должен быть f-элементом, а лютеций – d-элементом (см. табл. 14.1). Поэтому в некоторых вариантах периодической системы Д.И. Менделеева, изданных в последнее время, семейство лантаноидов начинается лантаном и заканчивается иттербием, а семейство актиноидов начинается актинием, который также должен быть f-элементом. В таких таблицах d-элементы VI периода начинаются с лютеция, а в VII периоде – с лоуренсия. Так как в настоящее время нет окончательной ясности в этом вопросе, будем считать лютеций лантаноидом, а лоуренсий – актиноидом.

К лантаноидам относятся: церий *Ce*, празеодим *Pr*, неодим *Nb*, прометий *Pm*, самарий *Sm*, европий *Eu*, гадолиний *Gd*, тербий *Tb*, диспрозий *Dy*, гольмий *Ho*, эрбий *Er*, тулий *Tm*, иттербий *Yb* и лютеций *Lu*.

По характеру заполнения 4f-орбиталей элементы семейства лантана разделяются на подсемейства. Первые семь элементов (*Ce – Gd*), у которых в соответствии с правилом Хунда 4f-орбитали заполняются по одному электрону, объединяются в **подсемейство церия**, а следующие семь элементов (*Tb – Lu*), у которых происходит заполнение 4f-орбиталей по второму электрону, объединяются в **подсемейство тербия** (см. табл. 14.1).

При незначительном возбуждении один из 4f-электронов (реже два) переходят в 5d-состояние. Остальные же 4f-электроны, экранированные от внешнего воздействия $5s^25p^6$-электронами, на химические свойства большинства лантаноидов существенного влияния не оказывают. Таким образом, свойства лантаноидов в основном определяют $5d^16s^2$-электроны. Поэтому лантаноиды проявляют большое сходство с d-элементами III группы – скандием и его аналогами. Все лантаноиды вместе со скандием, иттрием и лантаном именуются редкоземельными элементами (РЗЭ). Название происходит от средневекового наименования природных оксидов – «земли».

Таблица 14.1

Некоторые сведения об элементах семейства лантана

Элементы и простые вещества	Распределение валентных электронов		Содержание в земной коре, масс %	Плотность 10^{-3}, кг/м^3	$T_{пл.}$, К	$T_{кип..}$, К	Радиус атома, нм	Радиус иона $Э^{3+}$, нм	Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{+}$, эВ	Степени окисления	$\varphi_{Э^{3+}/Э}$, В
	фактическое	по правилу Клечковского									
La	$4f^0 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^0 6s^2$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	6,17	1193	3727	0,187	0,106	5,58	+3	–2,522
Ce	$4f^2 5d^0 6s^2$	$4f^2 5d^0 6s^2$	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	6,66	1068	3530	0,183	0,103	5,5	+3,4	–2,483
Pr	$4f^3 5d^1 6s^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	6,78	1208	3485	0,182	0,101	5,42	+3,+4,(+5)	–2,462
Nd	$4f^4 5d^1 6s^2$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	7,00	1297	3400	0,182	0,099	5,49	+3	–2,462
Pm	$4f^5 5d^1 6s^2$	$4f^5 5d^0 6s^2$	–	7,22	1300	3003	0,181	0,098	5,55	+3,+2	–2,431
Sm	$4f^6 5d^1 6s^2$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	7,54	1345	2025	0,181	0,096	5,63	+3,+2	–2,414
Eu	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	5,26	1099	1870	0,202	0,095	5,66	+3,+2	–2,407
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^8 5d^0 6s^2$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	7,90	1585	3506	0,179	0,094	6,16	+3	–2,397
Tb	$4f^9 5d^0 6s^2$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,27	1629	3314	0,177	0,092	5,85	+3,+4	–2,391
Dy	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	8,54	1679	2608	0,177	0,091	5,93	+3,+4	–2,357
Ho	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	8,80	1734	2845	0,176	0,089	6,02	+3	–2,319
Er	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	9,05	1770	2783	0,175	0,088	6,10	+3	–2,296
Tm	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	9,33	1818	2005	0,174	0,087	6,18	+3,+2	–2,278
Yb	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	6,98	1097	1466	0,193	0,086	6,25	+3,+2	–2,267
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	9,84	1925	3588	0,174	0,085	5,43	+3	–2,255

Элементы подгруппы скандия проявляют постоянную степень окисления +3, а некоторые лантаноиды помимо указанной проявляют еще степени окисления +2 и +4 (см. табл. 14.1).

Так, для церия ($4f^2 6s^2$) наряду со степенью окисления +3 характерна степень окисления +4. Это связано с переходом двух 4f-электронов в 5d-состояние. По той же причине степень окисления +4 может проявлять и празеодим ($4f^3 6s^2$), но она менее характерна, чем для церия. Европий, имеющий семь 4f-электронов ($4f^7 6s^2$), напротив, проявляет степень окисления +2.

Аналогичное соотношение имеет место и для элементов подсемейства тербия, но оно выражено менее отчетливо. Тербий ($4f^9 6s^2$) и диспрозий ($4f^{10} 6s^2$) проявляют степень окисления +4, а иттербий ($4f^{14} 6s^2$) и тулий ($4f^{13} 6s^2$) +2.

В отличие от d-элементов координационные числа f-элементов могут превышать 9 и достигать 10 – 14, что объясняется участием в образовании связей f-орбиталей. Высокие координационные числа более характерны для атомов f-элементов начала семейства. Для завершающих семейство элементов наиболее типична октаэдрическая структура комплексов.

Несмотря на близость свойств лантаноидов в ряду *Ce – Lu* можно отметить два характера изменения свойств: монотонный и периодический. Монотонное изменение свойств объясняется лантаноидным сжатием – постепенным уменьшением атомных и ионных радиусов. Периодичность в изменении свойств определяется периодическим характером заполнения 4f-орбиталей сначала по одному, а затем по два электрона. Это предопределяет внутреннюю периодичность в изменении свойств лантаноидов и их соединений. Как видно из табл. 14.1, при переходе от лантана к самарию радиус атома плавно уменьшается, а затем следует увеличение радиуса у европия и снова плавное уменьшение радиуса до очередного увеличения у иттербия. Необходимо отметить, что у европия заканчивается заполнение 4f-орбиталей по одному электрону и достигается устойчивая конфигурация $4f^7 6s^2$, а у иттербия завершается заполнение электронами 4f-орбиталей. Внутренняя периодичность наблюдается также в изменении энергии ионизации, проявлении степеней окисления и других свойствах.

Различия в свойствах элементов семейства, связанные с лантаноидным сжатием и характером заполнения 4f-орбиталей, невелики, но на фоне поразительно большого сходства эти различия имеют важное значение, например, при разделении лантаноидов в лабораторных и промышленных условиях.

Содержание редкоземельных металлов (РЗМ) в земной коре не так уж мало. Они не уступают таким элементам как иод, сурьма, медь, но крайне рассеяны в природе. Известно, например, более 200 минералов, содержащих лантаноиды. По содержанию в минералах РЗМ делятся на две группы: цериевую (*La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm*) и иттриевую (*Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu*).

Лантаноиды с четными порядковыми номерами более распространены, чем с нечетными (см. табл. 14.1).

Вследствие большой близости свойств лантаноидов разделение их – одна из труднейших задач химической технологии. Разделяют РЗМ с помощью ионообменных смол и экстракцией соединений органическими растворителями.

Лантаноиды получают кальцийтермическим восстановлением их хлоридов и фторидов.

В виде простых веществ лантаноиды – тугоплавкие серебристо-белые металлы (*Pr* и *Nd* слегка желтоватого цвета). Как видно из табл. 14.1, от *Ce* к *Lu* в изменении плотности, температуры плавления и кипения проявляется внутренняя периодичность.

Минимальные значения этих констант, а также энтальпий атомизации (возгонки или сублимации) приходятся на *Eu* и *Yb*. По-видимому, это объясняется тем, что вследствие устойчивости несвязывающей конфигурации $4f^7$ и $4f^{14}$ в образовании связей у этих элементов принимают участие лишь два $6s^2$-электрона.

Лантаноиды ковки, обладают невысокой твердостью, по электрической проводимости сходны с ртутью.

По химической активности лантаноиды, как и *La*, уступают лишь щелочным и щелочно-земельным металлам. Компактные металлы довольно устойчивы при контакте с сухим воздухом, но быстро тускнеют во влажном. При нагревании до 473 – 673 К лантаноиды воспламеняются на воздухе и сгорают с образованием смеси оксидов и нитридов. Церий в порошкообразном состоянии пирофорен, т.е. самовоспламеняется на воздухе при обычных условиях. Пирофорность церия и ряда других лантаноидов используется для получения пирофорных сплавов – «кремней» зажигалок, трассирующих пуль и т.д.

Лантаноиды взаимодействуют с галогенами, а при нагревании – с азотом, серой, углеродом, кремнием, фосфором, водородом. С большинством металлов они дают сплавы. Как видно из табл. 14.1, лантаноиды располагаются в электрохимическом ряду напряжений далеко впереди водо-

рода $\left(\varphi^0_{Э^{3+}/Э} < -2\ \text{В}\right)$ и поэтому окисляются водой (особенно горячей) с выделением водорода, а также активно взаимодействуют с кислотами.

В HF и H_3PO_4 лантаноиды устойчивы, так как покрываются защитными пленками нерастворимых солей. В щелочах не растворяются.

Для лантаноидов в степени окисления +3 известны многочисленные бинарные соединения: оксиды, галогениды, сульфиды, нитриды, гидриды.

Оксиды РЗМ являются самыми прочными кислородными соединениями. Они характеризуются отрицательными значениями энтальпий и энергий образования по модулю бóльшими, чем для оксида алюминия $\left(\Delta_f H^0_{298}(Al_2O_3) = -1676\ \text{кДж/моль};\ \Delta_f G^0_{298}(Al_2O_3) = -1583\ \text{кДж/моль}\right)$, например,

$$\Delta_f H^0_{298}(Lu_2O_3) = -1878{,}2\ \text{кДж/моль},\quad \Delta_f H^0_{298}(La_2O_3) = -1795\ \text{кДж/моль}.$$

$$\Delta_f G^0_{298}(Lu_2O_3) = -1911\ \text{кДж/моль};\quad \Delta_f G^0_{298}(La_2O_3) = -1833\ \text{кДж/моль}.$$

Оксиды лантаноидов – в большинстве бесцветные, тугоплавкие и труднорастворимые в воде вещества.

Реакция взаимодействия их с водой сопровождается выделением тепла и образованием труднорастворимых гидроксидов $Э(OH)_3$. Получают оксиды прокаливанием соответствующих гидроксидов, нитратов и карбонатов.

Гидроксиды получают действием растворов щелочей на растворимые в воде соли. В ряду лантаноидов основные свойства гидроксидов ослабевают с уменьшением радиусов ионов $Э^{3+}$ (в результате лантаноидного сжатия). С уменьшением радиусов увеличивается поляризующая способность ионов, что приводит к упрочнению связи $Э - O$ и ослаблению связи $O - H$. Поэтому гидроксиды иттербия и лютеция уже проявляют слабую амфотерность.

В ряду гидроксидов $Ce(\text{III}) - Lu(\text{III})$ падает термическая устойчивость и уменьшается растворимость.

Из солей лантаноидов (III) в воде растворимы хлориды $ЭCl_3$, нитраты $Э(NO_3)_3$, сульфаты $Э_2(SO_4)_3$, малорастворимы фториды $ЭF_3$, карбонаты $Э_2(CO_3)_3$, фосфаты.

Галогениды лантаноидов (III) тугоплавки и труднолетучи.

Теплоты образования трифторидов несколько уступают таковым для оксидов, но почти в два раза больше, чем для хлоридов и бромидов рассматриваемых элементов.

В водных растворах ионы $Э^{3+}$ находятся в гидратированном состоянии, а их цвет определяется электронным строением

Ион	Электронная конфигурация	Цвет гидратированных ионов	Ион	Электронная конфигурация
La^{3+}	$[\,]4f^{0}5d^{0}6s^{0}$	бесцветный	Lu^{3+}	$[\,]4f^{14}5d^{0}6s^{0}$
Ce^{3+}	$[\,]4f^{1}5d^{0}6s^{0}$	бесцветный	Yb^{3+}	$[\,]4f^{13}5d^{0}6s^{0}$
Pr^{3+}	$[\,]4f^{2}5d^{0}6s^{0}$	зеленый	Tm^{3+}	$[\,]4f^{12}5d^{0}6s^{0}$
Nd^{3+}	$[\,]4f^{3}5d^{0}6s^{0}$	красноватый	Er^{3+}	$[\,]4f^{11}5d^{0}6s^{0}$
Pm^{3+}	$[\,]4f^{4}5d^{0}6s^{0}$	розовый, желтый	Ho^{3+}	$[\,]4f^{10}5d^{0}6s^{0}$
Sm^{3+}	$[\,]4f^{5}5d^{0}6s^{0}$	желтый	Dy^{3+}	$[\,]4f^{9}5d^{0}6s^{0}$
Eu^{3+}	$[\,]4f^{6}5d^{0}6s^{0}$	бледно-розовый	Tb^{3+}	$[\,]4f^{8}5d^{0}6s^{0}$
Gd^{3+}	$[\,]4f^{7}5d^{0}6s^{0}$	бесцветный	Gd^{3+}	$[\,]4f^{7}5d^{0}6s^{0}$

Окраска ионов закономерно изменяется в соответствии с большей или меньшей стабилизацией 4f-состояния. Так, ионы с электронной конфигурацией $4f^0$, $4f^7$ и $4f^{14}$, а также $4f^1$ и $4f^{13}$ бесцветны, остальные имеют более или менее интенсивную окраску. Окраска аквакомплексов также зависит от электронной конфигурации ионов $Э^{3+}$.

Аквакатионы лантаноидов – слабые катионные кислоты, степень протолиза которых повышается от La к Yb. Поэтому гидролиз солей лантаноидов по катиону протекает слабо.

Для лантаноидов характерны соли кислородсодержащих кислот и комплексные соединения на их основе.

Комплексообразовательная способность лантаноидов невелика. Это связано с неблагоприятной для орбитальной гибридизации электронной структурой, т.к. достраивающиеся 4f-оболочки расположены слишком глубоко. Кроме того, 5d-, 6s- и 6p-орбитали (для ионов $Э^{3+}$) принимают мало участия в комплексообразовании. Поэтому доминирующим фактором в образовании комплексных соединений для РЗМ остается электростатическое притяжение между ионами $Э^{3+}$ и лигандами.

Устойчивость комплексов существенно возрастает с лигандами хелатного типа (анионы поликарбоновых кислот, молекулы и ионы со смешанными функциональными группами). Такие комплексы играют большую роль при разделении РЗМ.

Некоторые лантаноиды помимо степени окисления +3 могут проявлять степени окисления +4 и +2.

Степень окисления +4 характерна для церия. У церия выделены оксид CeO_2 (светло-желтый), фторид CeF_4 (белый), гидроксид $CeO_2 \cdot xH_2O$ (желтый), немногочисленные соли - $Ce(ClO_4)_4$, $Ce(SO_4)_2$.

Диоксид CeO_2 образуется при непосредственном взаимодействии простых веществ или при термическом разложении некоторых солей церия (III). Он тугоплавок ($T_{пл}$ = 2773 К). Прокаленный CeO_2 химически довольно инертен, не взаимодействует с кислотами и щелочами.

Гидроксид $Ce(OH)_4$ получается по обменной реакции в водном растворе в виде студенистого осадка переменного состава $CeO_2 \cdot xH_2O$. В отличие от $Ce(OH)_3$ он проявляет амфотерные признаки.

При растворении $CeO_2 \cdot xH_2O$ в кислотах образуются растворы оранжевого цвета, обусловливаемого окраской аквакомплексов $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$. За немногим исключением соли церия (IV) неустойчивы, в воде сильно гидролизуются.

При сплавлении $CeO_2 \cdot xH_2O$ со щелочью, а CeF_4 с KF образуются соответственно оксо- и фтороцераты (IV)

$$2NaOH + CeO_2 = Na_2CeO_3 + H_2O$$

$$2KF + CeF_4 = K_2CeF_6.$$

В кислых растворах соединения церия (IV) выступают как довольно сильные окислители $\left(\varphi^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1{,}61\ \text{В}\right)$, например, окисляют концентрированную соляную кислоту

$$2Ce(OH)_4 + 8HCl = 2CeCl_3 + Cl_2 + 8H_2O.$$

Соединения других лантаноидов (IV) малостойки, являются сильными окислителями. Они образуются, например, при действии на соединения Э(III) фторидов благородных газов

$$4ЭF_3 + XeF_4 = 4ЭF_4 + Xe$$

Нагревание металлических тербия и празеодима на воздухе ведет к образованию смешанных оксидов $Tb_4O_7(Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2)$ и $Pr_7O_{12}(2Pr_2O_3 \cdot 3PrO_2)$.

Диоксид тербия неустойчив. Диоксид PrO_2 – черно-коричневые кристаллы, разлагаются при 673 К. Он является сильным окислителем (окисляет соли *Mn*(II) до перманганата).

Из тетрагалогенидов известны CeF_4, TbF_4, PrF_4.

Белый CeF_4 разлагается при 663 К, желтый TbF_4 - при 453 К, а бесцветный PrF_4 - при 363 К.

Более устойчивыми являются комплексные соединения Э(IV). Для церия довольно устойчивы $[Ce(C_2O_4)_3]^{2-}$, $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$. Из галогенидных комплексов наиболее устойчивы фторидные: $[ЭF_6]^{2-}(Ce, Pr)$, $[ЭF_7]^{3-}(Ce, Pr, Tb)$, а для диспрозия известен только $Cs_3[DyF_7]$.

Степень окисления +2 наиболее характерна для европия. При нагревании Eu_2O_3 с графитом на воздухе до 1973 К образуется темно-коричневый оксид EuO. Это тугоплавкое вещество, медленно разлагающееся водой с выделением водорода, т.е. является сильным восстановителем. Известны также SmO и YbO. Восстановлением EuF_3 водородом при 1273 К можно получить дифторид EuF_2. Известны дихлориды, дибромиды, дииодиды *Sm*, *Eu*, *Tm* и *Yb*. Их устойчивость в указанном ряду лантаноидов снижается слева направо и, естественно, от хлоридов к иодидам.

Катодным восстановлением сульфатов Э(III) получены белый $EuSO_4$, светло-зеленый $YbSO_4$ и красный $SmSO_4$. Сульфаты Э(II) плохо растворимы в воде.

Все производные РЗМ в степени окисления +2 являются восстановителями

$$6SmCl_2 + 6H_2O_{(гор.)} = 2Sm(OH)_3\downarrow + 4SmCl_3 + 3H_2\uparrow$$

$$2EuO + 4H_2O_{(гор.)} = 2Eu(OH)_3\downarrow + H_2\uparrow$$

$$6YbCl_2 + 6H_2O_{(гор.)} = 2Yb(OH)_3\downarrow + 4YbCl_3 + 3H_2\uparrow.$$

Редкоземельные металлы и их соединения находят широкое применение. В металлургии они применяются как легирующие добавки для улучшения механических свойств сплавов. Лантаноиды и их соединения используют в качестве катализаторов в органических и неорганических синтезах, а также в качестве материалов в радио- и электротехнике, в атомной энергетике. Лантаноиды входят в состав многих лазерных материалов.

В семейство актиноидов входят торий ***Th***, протактиний ***Pa***, уран ***U***, нептуний ***Np***, плутоний ***Pu***, америций ***Am***, кюрий ***Cm***, берклий ***Bk***, калифорний ***Cf***, эйнштейний ***Es***, фермий ***Fm***, менделевий ***Md***, нобелий ***No***, лоуренсий ***Lr***.

По аналогии с лантаноидами актиноиды можно разделить на два подсемейства: **тория (*Th – Cm*)** и **берклия (*Bk – Lr*).**

Основные характеристики атомов и ионов актиноидов приведены в табл. 14.2

Таблица 14.2

Некоторые сведения об элементах семейства актиния

Z	Элемент	Распределение валентных электронов		Радиус атома, нм	Радиус иона $Э^{3+}$, нм	Энергия ионизации $Э \rightarrow Э^{+}$, эВ	Степени окисления
		фактическое	по правилу Клечковского				
89	*Ac*	$5f^0 6d^1 7s^2$	$5f^1 6d^0 7s^2$	0,188	0,107	5,1	+4
90	*Th*	$5f^0 6d^2 7s^2$	$5f^2 6d^0 7s^2$	0,180	0,105	6,1	+4
91	*Pa*	$5f^2 6d^1 7s^2$	$5f^3 6d^0 7s^2$	0,163	0,103	5,9	+4, +5
92	*U*	$5f^3 6d^1 7s^2$	$5f^4 6d^0 7s^2$	0,156	0,100	6,2	+3, +4, +5, +6
93	*Np*	$5f^4 6d^1 7s^2$	$5f^5 6d^0 7s^2$	0,156	0,099	6,2	+3, +4, +5, +6, +7
94	*Pu*	$5f^6 6d^0 7s^2$	$5f^6 6d^0 7s^2$	0,160	0,097	6,06	+3, +4, +5, +6, +7
95	*Am*	$5f^7 6d^0 7s^2$	$5f^7 6d^0 7s^2$	0,174	0,096	5,99	+2, +3, +4, +5, +6, +7
96	*Cm*	$5f^7 6d^1 7s^2$	$5f^8 6d^0 7s^2$	0,175	0,095	6,09	+3, +4, +6
97	*Bk*	$5f^8 6d^1 7s^2$	$5f^9 6d^0 7s^2$	–	0,093	6,30	+3, +4
98	*Cf*	$5f^{10} 6d^0 7s^2$	$5f^{10} 6d^0 7s^2$	0,169	0,096	6,4	+3, +4
99	*Es*	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	$5f^{11} 6d^0 7s^2$	–	0,095	6,5	+2, +3
100	*Fm*	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	$5f^{12} 6d^0 7s^2$	–	0,094	6,6	+2, +3
101	*Md*	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	$5f^{13} 6d^0 7s^2$	–	0,093	6,7	+2, +3
102	*No*	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	$5f^{14} 6d^0 7s^2$	–	0,093	6,8	+2, +3
103	*Lr*	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	–	0,092		+3

В соответствии с правилом Клечковского f-элементами являются 14 элементов, начиная с актиния ($5f^1 6d^0 7s^2$) и заканчивая ряд нобелием ($5f^{14} 6d^0 7s^2$). Однако из табл. 14.2 следует, что это правило не выполняется для нескольких элементов семейства актиния. К ним относятся актиний, торий, протактиний, уран, нептуний, кюрий, берклий. Это связано с конкуренцией 5f- и 6d-уровней энергии в семействе актиноидов. У элементов с $Z < 90$ предпочтительно заполняются 6d-орбитали (*Ac*). Для элементов с $90 \le Z \le 95$ наблюдается конкуренция подуровней и только после $Z > 96$ предпочтительно заполняются 5f-орбитали. По этой причине *Ac*, *Th*, *Pa*, *U*, *Np*, *Pu* в некоторых соединениях проявляют определенное сходство с

элементами соответствующих В групп. Этим объясняются высокие степени окисления части актиноидов.

Как видно из табл. 14.2, в ряду актиноидов наблюдается сначала повышение, а затем понижение высшей степени окисления. Устойчивость степени окисления +2 возрастает в ряду $Cf - No$.

Координационные числа актиноидов весьма разнообразны – от 4 до 12.

Уран, торий и протактиний содержатся в земной коре. Остальные актиноиды в природе не встречаются (за исключением ничтожных количеств нептуния и плутония). Они были получены в 1940 – 1961 гг. искусственным путем с помощью ядерных реакций.

Для актиноидов характерен распад ядер за счет спонтанного деления, что существенно затрудняет химическое изучение этих элементов и их соединений.

Торий и уран относятся к рассеянным элементам, а протактиний – к редким. Богатые торием и ураном минералы встречаются редко. К ним относятся торит $ThSiO_4$ и уранинит UO_2. Протактиний сопутствует урану.

Актиноиды получают электролизом расплавленных соединений, металлотермически, а также термическим разложением соединений при высоком вакууме и высокой температуре. Так U и Th выделяют электролизом их расплавленных комплексных фторидов; Th, Np, Pu, Am, Cm - восстановлением фторидов парами бария, кальция, натрия

$$NpF_4 + 2Ba = Np + 2BaF_2,$$

а Pa - термическим разложением соединений

$$2PaCl_5 = 2Pa + 5Cl_2.$$

В виде простых веществ торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий – серебристо-белые металлы с высокой плотностью и относительно высокими температурами плавления и кипения

Свойство	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
Плотность·10^{-3} кг/м^3	11,7	15,4	19,0	20,4	19,9	13,7	13,5
$T_{пл.}$, К	2023	1845	1407	912	913	1446	1631
$T_{кип.}$, К	4473	4760	4473	4355	3625	2880	3383

Берклий Bk, калифорний Cf, эйнштейний Es, фермий Fm, менделевий Md, нобелий No и лоуренсий Lr синтезированы пока в столь малых дозах, что в металлическом состоянии в достаточных количествах не выде-

лены. Свойства этих металлов мало изучены; по-видимому, по физическим и химическим свойствам они должны быть сходны с лантаноидами.

Проведенные исследования показывают, что актиноиды химически активны. На воздухе большинство из них постепенно окисляется кислородом и азотом. При сгорании металлов в кислороде образуются соединения, соответствующие наиболее устойчивым степеням окисления актиноидов

$$Th + O_2 = \overset{+4}{Th}O_2;\ 4Pa + 5O_2 = 2\overset{+5}{Pa}_2O_5;$$

$$3U + 4O_2 = U_3O_6(\overset{+4}{U}O_2 \cdot 2\overset{+6}{U}O_3);\ Pu + O_2 = \overset{+4}{Pu}O_2$$

При нагревании актиноиды взаимодействуют и с большинством других неметаллов. Получающиеся соединения характеризуются высокими теплотами образования. Торий, уран и другие актиноиды способны поглощать большие количества водорода, образуя гидриды переменного состава – между $ЭH_2$ и $ЭH_4$. С металлами актиноиды образуют сплавы, в составе которых обнаруживаются интерметаллиды. В электрохимическом ряду напряжений актиноиды находятся далеко впереди водорода, поэтому окисляются водой и тем более кислотами.

В химических соединениях актиноидов спектр проявляемых степеней окисления значительно шире, чем у лантаноидов. Степень окисления +3 проявляют все актиноиды, но для первых элементов семейства (Th - Pu) она не характерна (особенно для Th и Pa). Их немногочисленные соединения устойчивы лишь в твердом состоянии. Свойства соединений актиноидов (III) (если не учитывать различие в окислительно-восстановительной активности) сходны с соответствующими соединениями лантаноидов (III).

Степень окисления +4 наиболее типична для тория и плутония, а также проявляется у протактиния, урана, нептуния, америция и кюрия. В химическом отношении актиноиды (IV) сходны друг с другом и с церием (IV), а также с d-элементами IV группы (подгруппа титана).

Состояние окисления +5 наиболее устойчиво для протактиния и нептуния, реже проявляется у плутония. Актиноиды (V) ведут себя как d-элементы и обнаруживают сходство с элементами подгруппы ванадия, но однотипные соединения актиноидов (V) проявляют в большей степени основные свойства.

Степень окисления +6 наиболее характерна для урана и может проявляться у нептуния, плутония, реже – у америция и кюрия. В этой степени окисления соединения актиноидов напоминают d-элементы VI группы (подгруппа хрома).

Некоторые актиноиды могут проявлять степень окисления +7. В настоящее время получены соединения $Np(\text{VII})$, $Pu(\text{VII})$, $Am(\text{VII})$. Эти соединения проявляют сильные окислительные свойства.

Рассмотрим более подробно свойства тория, урана, плутония и некоторых их соединений.

Торий – активный металл, стандартный электродный потенциал его $\left(\varphi^0_{Th^{4+}/Th} = -1{,}9 \text{ В}\right)$. На воздухе и в воде торий довольно устойчив вследствие пассивации его поверхности пленкой ThO_2. Металлический торий медленно растворяется в минеральных кислотах. Концентрированная азотная кислота его пассивирует, как Zr и Hf. При накаливании на воздухе торий сгорает с большим выделением теплоты, образуя устойчивый оксид ThO_2 ($T_{пл} = 3473$ К).

Прокаленный ThO_2 нерастворим в кислотах и щелочах. При взаимодействии солей $Th(\text{IV})$ со щелочами и аммиаком образуется осадок $Th(OH)_4$ белого цвета, обладающий основными свойствами. При комнатной температуре торий взаимодействует с фтором, а при нагревании – и с остальными галогенами, образуя солеподобные галогениды ThX_4 (ThF_4 в воде нерастворим).

При нагревании торий реагирует и с другими неметаллами, образуя сульфиды (ThS, Th_2S_3, Th_4S_7, ThS_2), нитриды (Th_2N_3, ThN), карбиды (ThC, ThC_2), силициды (Th_3Si_2, $ThSi$, $ThSi_2$), бориды (ThB_4, ThB_6) и др.

Соли кислородсодержащих кислот тория отвечают степени окисления +4. К растворимым относятся $Th(NO_3)_4 \cdot xH_2O$, $Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$. Труднорастворимые соли $ThOCO_3 \cdot 8H_2O$, $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Th_3(PO_4)_4 \cdot 6H_2O$, $Th(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ могут быть переведены в раствор за счет комплексообразования. Все растворимые соли тория гидролизованы. Для тория известны основные соли и солеобразные производные торила ThO^{2+}.

Уран является последним радиоактивным элементом в периодической системе, который встречается в природе. Все остальные, так называемые трансурановые элементы, получены искусственно.

Уран относится к довольно распространенным элементам. Известно более 100 минералов, содержащих уран, но промышленное значение имеют лишь некоторые из них (уранинит UO_2, настуран UO_x ($x = 2{,}0 - 2{,}6$) и др.).

Природный уран представляет собой смесь изотопов $^{238}_{92}U$, $^{235}_{92}U$, $^{234}_{92}U$ с резким преобладанием наиболее долгоживущего $^{238}_{92}U$ (99,3 %).

Искусственно получены еще 11 изотопов с массовыми числами 227 – 233, 236, 237, 239, 240.

Уран также является активным металлом $\left(\varphi^0_{U^{3+}/U} = -1,789 \text{ В}\right)$ и реагирует с большинством химических элементов. В своих соединениях он проявляет степени окисления от +2 до +6 и обнаруживает аналогию с актинием и элементами VIB группы. Уран, как и хром, реагирует с растворами H_2SO_4 и HCl с выделением водорода. Наиболее устойчивы для урана степени окисления +4 и +6.

Среди идентифицированных пяти оксидов UO_2, U_4O_9, U_3O_8, U_5O_{13}, UO_3 наиболее характерными являются UO_2 и UO_3.

Оксид урана (IV) UO_2 - типично основный оксид, в обычных условиях малореакционноспособный, не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, окисляется концентрированной азотной кислотой, кислородом, галогенами, реагирует с концентрированной H_2SO_4 с образованием $U(SO_4)_2$.

Оксид урана (VI) UO_3 - амфотерный оксид, с водой дает ряд гидратов, важнейшими из которых являются диурановая $H_2U_2O_7$ и урановая H_2UO_4 кислоты. Их соли – уранаты – известны для активных металлов.

При взаимодействии UO_3 с кислотами образуются соли уранила UO_2^{2+}. Эти соли более характерны, чем уранаты. Хорошо растворимы в воде нитрат, сульфат уранила, ацетат UO_2 $(CH_3COO)_2$, который используется в аналитической химии в качестве реактива на ионы Na^+. К труднорастворимым относятся фосфат UO_2HPO_4, оксалат $UO_2C_2O_4$. Соли уранила имеют обычно характерную желтую окраску с желто-зеленой флуоресценцией.

При взаимодействии с галогенами степень окисления урана изменяется от +3 до +6.

Тригалогениды UX_3 на воздухе окисляются до производных уранила UO_2X_3. Трифторид урана UF_3 труднорастворим в воде и довольно инертен к кислотам, в то время как остальные UX_3 энергично взаимодействуют с водой и выступают в роли восстановителей.

Галогениды состава UX_4 также легко окисляются до соединений уранила и склонны к комплексообразованию с галогенидами щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония.

Тетрафторид урана UF_4 - зеленый, термически устойчивый, плавится и кипит без разложения, плохо растворяется в холодной воде и разбавленных щелочах, лучше – в азотной кислоте, разлагается концентрированными щелочами, окисляется фтором и кислородом, образует фторокомплексы, например,

$$2UF_4 + O_2 \xrightarrow{t^\circ} UO_2F_2 + UF_6$$

$$UF_4 + 4NaOH_{конц} = U(OH)_4 + 4NaF$$

$$UF_4 + 4NaF_{изб} = Na_4[UF_8]$$

Наиболее типичными и практически важными галогенидами урана являются UF_6 и UCl_6.

Гексафторид урана UF_6 - белый, легколетучий, термически устойчивый, энергично гидролизуется водой и разлагается щелочами, сильный окислитель

$$UF_6 + 2H_2O = UO_2F_2 + 4HF$$

$$UF_6 + 2HBr_{конц} = UF_4 + Br_2 + 2HF$$

$$UF_6 + 3NaF_{изб} = Na_3[UF_9].$$

Самым важным для современной техники и наиболее изученным из зауарановых элементов является плутоний Pu. Для него известно 15 изотопов с массовыми числами 232 – 246. Наибольшее значение имеет $^{239}_{94}Pu$. В настоящее время плутоний получают в ядерных реакторах из урана $^{238}_{92}U$.

Плутоний – радиоактивный серебристо-белый металл с температурой плавления 912 К. Он является активным металлом и располагается в ряду напряжений (активности) между магнием и алюминием. Во влажном воздухе Pu покрывается оксидной пленкой, пассивирует в холодной воде, концентрированной серной кислоте, азотной кислоте, не реагирует со щелочами.

Плутоний является сильным восстановителем: реагирует с горячей водой, HCl, разбавленной H_2SO_4

$$2Pu + 6H_2O_{гор} = 2Pu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

$$2Pu + 6HCl_{разб} = 2PuCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Из оксидов плутония наиболее устойчив PuO_2. Известен также оксид Pu_2O_3. Этим оксидам отвечают гидроксиды $Pu(OH)_3$ и $Pu(OH)_4$,

причем первый из них самопроизвольно окисляется кислородом воздуха, переходя в $Pu(OH)_4$.

Для плутония известны разнообразные степени окисления: от +2 до +8. Однако высшие степени окисления для Pu менее характерны. Отличительной особенностью химии плутония является возможность одновременного нахождения в растворе в равновесии производных различных степеней окисления (кроме +7).

Плутоний активно взаимодействует с неметаллами. С галогенами образует соединения PuX_3, PuX_6, например

$$Pu \xrightarrow{F_2,423K} PuF_3 \xrightarrow{F_2,573-673K} PuF_4 \xrightarrow{F_2,973K} PuF_6$$

Среди солей кислородных кислот преобладают производные *Pu*(IV): сульфаты, нитраты, перхлораты и др.

В степени окисления +5 и +6 существуют соли плутонилов PuO_2^+ и PuO_2^{2+}, которые в растворе диспропорционируют. При действии сильных окислителей (озон в щелочной среде) получены производные *Pu*(VII) и *Pu*(VIII), которые являются еще более неустойчивыми.

Актиноиды, как и лантаноиды, образуют различные комплексные соединения. Основное различие между комплексами лантаноидов и актиноидов состоит в том, что многие актиноиды в своих комплексах имеют высокие степени окисления, и поэтому связи $Me - L$ ковалентны, а лиганды создают эффективное кристаллическое поле. Координационное число в комплексах лантаноидов и актиноидов может изменяться в интервале 6 – 12. Например, $[UCl_6]^{2-}$, $[U(NCS)_8]^{4-}$, $[Th(H_2O)_3(NO_3)_3OH]_2$ и др.

Из актиноидов наибольшее значение в технике имеют Th, U, Pu.

Наиболее огнеупорный из устойчивых в присутствии воздуха материалов - ThO_2. Это соединение также используется в качестве катализатора.

Уран и плутоний являются ядерным горючим.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие элементы образуют семейства лантана и актиния?
2. В чем особенность электронного строения атомов этих элементов?
3. Для каких элементов наблюдается отклонение от правила (n+l)?
4. Какие электроны определяют свойства лантаноидов?
5. Какие степени окисления проявляют лантаноиды?
6. В чем причина близости свойств лантаноидов?

7. Чем объясняется монотонное изменение свойств в ряду лантаноидов?

8. Чем объясняется периодичность в изменении свойств лантаноидов?

9. В чем проявляется внутренняя периодичность у лантаноидов? Приведите примеры.

10. Какие координационные числа могут быть у лантаноидов?

11. Почему лантаноиды относятся к редкоземельным металлам?

12. Как разделяют РЗМ? Как получают лантаноиды?

13. Какими свойствами обладают простые вещества лантаноидов?

14. Как проявляется вторичная периодичность в изменении свойств простых веществ лантаноидов?

15. Какими химическими свойствами обладают лантаноиды?

16. Какими свойствами обладают оксиды лантаноидов? Как получают оксиды?

17. Какими свойствами обладают гидроксиды лантаноидов? Как их получают?

18. Какие соли лантаноидов хорошо растворимы в воде, а какие – плохо?

19. Почему окраска растворов солей закономерно изменяется в ряду лантаноидов?

20. Возможен ли гидролиз солей лантаноидов?

21. Чем определяется комплексообразовательная способность лантаноидов?

22. Какие элементы проявляют степени окисления +2 и +4 в семействе лантаноидов?

23. Какими свойствами обладают CeO_2, $Ce(OH)_4$, соли церия (IV)?

24. Сравните характерность степени окисления +4 в семействе лантаноидов.

25. Для каких элементов характерна степень окисления +2 в семействе лантана?

26. Какими свойствами обладают соединения *Eu*(II), *Sm*(II), *Tm*(II), *Yb*(II)? Сравните эти свойства.

27. Где применяются лантаноиды и их соединения?

28. Какие элементы входят в семейства актиноидов? Как производится деление семейства на подсемейства?

29. Выполняется ли правило Клечковского для всех элементов семейства актиноидов? Почему?

30. Как изменяется степень окисления в ряду актиноидов?

31. Как изменяется координационное число у актиноидов?

32. Какие актиноиды встречаются в природе, а какие получены искусственно?

33. Как получают актиноиды?

34. Относятся ли актиноиды к активным химическим элементам? Приведите примеры.

35. Для каких элементов наиболее типична степень окисления +4? Какие соединения образуют эти элементы?

36. Для каких элементов характерна степень окисления +5? В чем сходство с d-элементами V группы?

37. Для каких элементов наиболее характерна степень окисления +6? Сравните их с элементами VIB группы.

38. Для каких элементов возможна степень окисления +7?

39. Дайте характеристику торию и его соединениям.

40. Дайте характеристику урану и его свойствам.

41. Какими свойствами обладают UO_2 и UO_3?

42. Какими свойствами обладают соли уранила?

43. Какими свойствами обладают галогениды урана?

44. Какими свойствами обладает плутоний?

45. Какие оксиды наиболее типичны для плутония? Какими свойствами они обладают?

46. Какими свойствами обладают гидроксиды $Pu(\mathrm{III})$ и $Pu(\mathrm{IV})$?

47. Какие соединения образует плутоний при взаимодействии с фтором?

48. Каково различие между комплексами лантаноидов и актиноидов?

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1981, 1988, 1998, 2000, 2001, 2002.
2. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1997.
3. Степин, Б.Д. Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994.
4. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Высш. шк., 1990.
5. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия: В 3 ч. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
6. Сиенко, М. Структурная неорганическая химия / М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хейстер. – М.: Мир, 1968.
7. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1981, 2000.
8. Реми, Т. Курс неорганической химии / Т. Реми. – М.: Мир, 1973 (т. 1), 1974 (т. 2).
9. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: В 3 т. / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1965, 1967, 1970.
10. Щукарев, С.А. Неорганическая химия: В 2 т. / С.А. Щукарев. – М.: Высш. шк., 1970, 1974.
11. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 1996.
12. Шрайвер, Э. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1 / Э. Шрайвер, П. Эткинс; пер. с англ. М.Г. Розова, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2004.

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
для подготовки к практическим занятиям и лабораторным работам

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
к практическим занятиям

Важнейшим моментом в подготовке специалистов химико-технологического профиля является приобретение навыков решения задач, умение применять теоретические знания для объяснения и прогнозирования тех или иных явлений. Навыки и умения, приобретенные во время практических занятий по неорганической химии, будут востребованы при изучении аналитической, физической, органической химии, специальных дисциплин. В свою очередь для изучения неорганической химии необходимы знания теоретических основ химии. Вот почему конспект лекций по теоретическим основам химии и тетрадь с решениями типовых задач по этой дисциплине должны всегда находиться рядом с учебниками, справочниками и другими источниками информации при подготовке к практическим занятиям.

Задания и задачи, предлагаемые в различных учебниках и учебных пособиях по неорганической химии, можно условно разделить на следующие типы:

1. Задания, не требующие количественных расчетов и справочных данных.

2. Задания, выполнение которых основано на поиске и привлечении справочных данных без выполнения каких-либо количественных расчетов.

3. Типовые расчетные задачи, решение которых возможно только при знании химических свойств веществ и умении писать уравнение химических реакций, протекающих в конкретных условиях.

4. Задания, которые по своим формулировкам приближены к лабораторно-заводской практике неорганического синтеза и часто требуют использования теоретических знаний из разных разделов курса.

5. Задания, в которых необходимо закончить уравнение химических реакций или предложить последовательность реакций, позволяющих перейти от одних веществ к другим (цепочки).

После ознакомления с содержанием задания (задачи) необходимо определиться, какие методы анализа химизма позволят ответить на поставленные вопросы. Самым простым и доступным является **стехиометрический анализ**, который основан на применении законов стехиометрии, расчетах по уравнениям химических реакций.

Термохимический анализ основан на применении закона сохранения массы и энергии, что позволяет составлять уравнение теплового ба-

ланса, рассчитывать и вводить в уравнения реакций их тепловые эффекты, вычислять стандартные значения энтальпий образования химических соединений простых веществ. В этом случае химизм процессов связывается с численными значениями и знаком теплового эффекта.

Эргохимический анализ основан на представлении о максимально полезной работе химической реакции, т.е. энергии Гиббса. Изменение энергии Гиббса характеризует направление и глубину реакции. Эргохимический анализ обладает большими возможностями, т.к. связывает равновесные концентрации реагирующих веществ с энергией Гиббса, температурой и давлением.

Хронохимический анализ связывает химизм со временем и основан на представлениях о течении химических реакций во времени. Здесь используются такие характеристики, как скорость реакции, порядок реакции, энергия активации и др.

Стереохимический анализ основан на применении учения о строении вещества (теория строения атома, химическая связь, межмолекулярное взаимодействие, агрегатное состояние вещества). Стереохимический анализ в сочетании с термохимией, термодинамикой и химической кинетикой позволяет определить причины химизма, прогнозировать его ход, осуществлять направленный синтез веществ.

Особую роль при выполнении заданий по неорганической химии играет периодическая система Д.И. Менделеева. Положение элемента в периодической системе дает важную информацию об электронном строении его атома, а значит, и о его свойствах. Поэтому составной частью алгоритма ответа на вопросы задания или решения расчетной задачи должен быть анализ положения элемента или группы элементов в периодической системе. Рассмотрим примеры выполнения заданий различного типа.

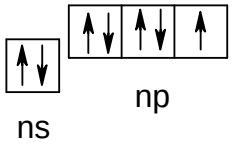
Пример 1.

Чем обусловлена способность атомов галогенов выступать в роли «мостиков» в полимерных галогенидах и многоядерных комплексах?

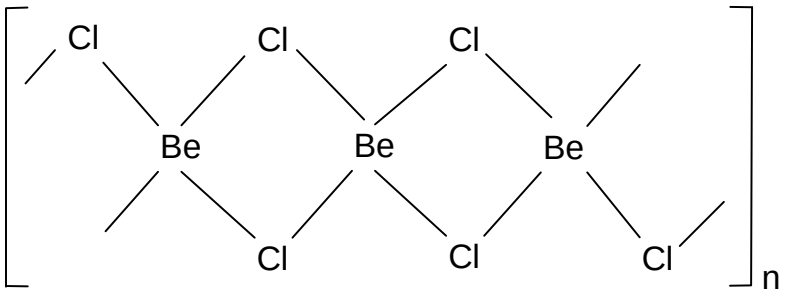
Это задание относится к первому типу и не требует количественных расчетов и справочных данных.

Для получения правильного ответа на поставленный вопрос необходимо провести стереохимический анализ, т.е. рассмотреть этот вопрос с позиции теории строения атома, химической связи, межмолекулярного взаимодействия. Для этого необходимы знания соответствующих разделов дисциплины «Теоретические основы химии», изученной на первом курсе.

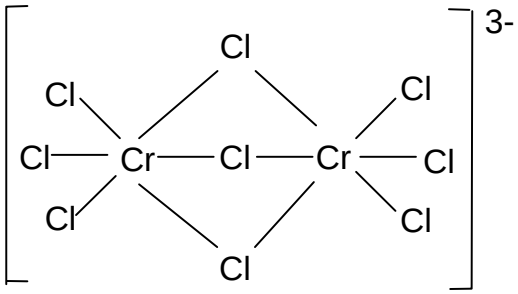
Начать анализ необходимо с записи общей электронной формулы галогенов. Галогены находятся в главной подгруппе VII группы (VIIA группы) и имеют общую электронную формулу [ ] ns^2np^5. На валентных орбиталях находятся семь электронов



Наличие одного непарного электрона обусловливает возможность образования σ-связи по обменному механизму, а имеющиеся электронные пары могут участвовать в образовании σ-связей по донорно-акцепторному механизму. Этим и объясняется способность атомов галогенов выступать в роли «мостиков» в полимерных галогенидах, например,

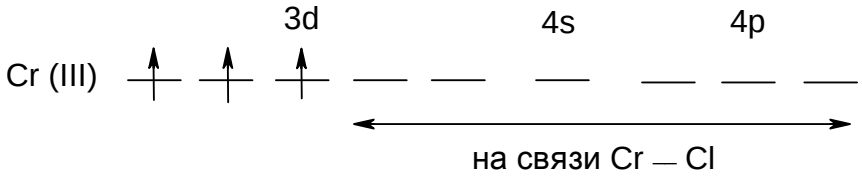


или в многоядерных комплексах



В первом случае *Be*(II) находится в sp^3-гибридном состоянии, а во втором – *Cr*(III) – в d^2sp^3-гибридном состоянии

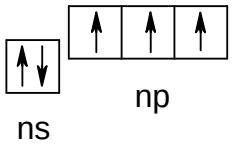




Пример 2.

Почему двухатомные молекулы P_2, As_2 и Sb_2 в обычных условиях нестабильны, в то время как молекулы N_2 относятся к числу наиболее устойчивых?

Как и в предыдущем примере, стереохимический анализ необходимо начать с записи общей электронной формулы. На валентных орбиталях в атомах элементов *N, P, As* и *Sb* находятся пять электронов



Из трех непарных электронов один может участвовать в образовании σ-связи и два в образовании двух π-связей. Прочность связи зависит от степени перекрывания электронных облаков, а значит, от межъядерного расстояния. Поэтому следующим шагом в анализе является сравнение радиусов атомов *N, P, As* и *Sb*. В главных подгруппах ПСМ радиусы атомов увеличиваются сверху вниз: *r*(*N*) = 0,052 нм, *r*(*P*) = 0,0919 нм, *r*(*As*) = 0,1001 нм, *r*(*Sb*) = 0,1193 нм. Так как радиус атома фосфора в 1,78 раз больше радиуса атома азота, то степень $p_\pi - p_\pi$ перекрывания в молекуле P_2 существенно меньше, чем в молекуле N_2. Поэтому молекула P_2 значительно уступает в устойчивости молекуле N_2. Об этом свидетельствуют и энергии разрыва связей

Молекула	N_2	P_2	As_2	Sb_2
Энергия разрыва связей, кДж/моль	945,3	489,1	385,0	323

Энергия разрыва связей в молекуле N_2 больше, чем в молекулах P_2, As_2, Sb_2, соответственно в 1,98; 2,45; 2,93 раза. Таким образом, при увеличении радиуса атома в ряду *N, P, As, Sb* стабильность молекул $Э_2$ уменьша-

ется, а молекула N_2 относится к наиболее устойчивым благодаря малому размеру атома азота.

Пример 3.

Для каких из водородных соединений азота NH_3, N_2H_4, NH_2OH, HN_3 и почему характерны следующие свойства:

а) присоединение в водном растворе ионов водорода;

б) щелочная среда водных растворов;

в) взаимодействие с кислотами с образованием солей;

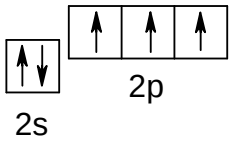
г) восстановительная активность в водных растворах;

д) способность участвовать в роли лигандов при комплексообразовании.

Как влияют особенности строения молекул этих веществ на их свойства?

Так как свойства химических соединений определяются, прежде всего, их строением, ответы на поставленные вопросы должны основываться на стереохимическом анализе с привлечением справочных данных.

Центральным химическим элементом в перечисленных соединениях является азот, поэтому очень важно рассмотреть электронное строение его атома (распределение электронов на валентных орбиталях)



Наличие трех непарных электронов на 2p-орбиталях обусловливает возможность образования трех σ-связей с тремя атомами водорода в молекуле NH_3, а свободная электронная пара может участвовать в образовании еще одной связи по донорно-акцепторному механизму. Вот почему молекула NH_3 в водном растворе может присоединять ион водорода с образованием аммоний-иона

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_3 \cdot H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-,\ K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

и созданием щелочной среды за счет появления избытка гидроксидных ионов. Электронодонорные свойства молекулы NH_3 обусловливают также механизм взаимодействия с кислотами и комплексообразования, например,

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

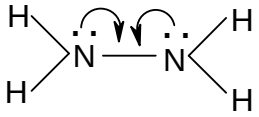
$$: NH_3 + \square H^+ = NH_4^+$$

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl$$

$$Ag^+ + 2:NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+$$

В молекуле NH_3 реализуется минимальная для азота степень окисления (–3), и поэтому аммиак может проявлять только восстановительные свойства.

Молекулу гидразина N_2H_4 можно рассматривать как продукт замещения одного атома водорода в молекуле аммиака группой NH_2. Поэтому можно предположить, что он является более слабым основанием, т.к. часть избыточной электронной плотности (неподеленные электронные пары у двух атомов азота) оттягивается к связи $N - N$



Это уменьшает электронодонорные свойства молекулы N_2H_4 по сравнению с молекулой NH_3. Кроме этого N_2H_4 является бифункциональным основанием. Об уменьшении основных свойств свидетельствуют константы основности

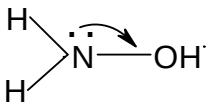
$$N_2H_4 + H_2O \leftrightarrow N_2H_5^+ + OH^-,\ K_{01} = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \leftrightarrow N_2H_6^+ + OH^-,\ K_{02} = 8{,}9 \cdot 10^{-16}$$

Механизм присоединения иона водорода, образования солей при взаимодействии с кислотами и участие в комплексообразовании для гидразина такой же, как и у аммиака. Он основан на донорно-акцепторном взаимодействии.

Степень окисления азота в гидразине равна (–2), поэтому он может выступать и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, но восстановительные свойства проявляются значительно сильнее, т.к. при этом азот переходит в наиболее устойчивое состояние в виде молекулы N_2.

Молекулу гидроксиламина NH_2OH также можно представить производным аммиака, но в этом случае один атом водорода замещается на OH-группу



Электронодонорные свойства NH_2OH выражены еще слабее, чем у гидразина. Это связано с тем, что часть избыточной электронной плотности

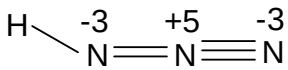
(неподеленная электронная пара атома азота) оттягивается на связь $N - O$ в большей степени из-за высокой электроотрицательности кислорода. В результате основные свойства NH_2OH выражены слабее, чем у N_2H_4. Об этом свидетельствует константа основности

$$NH_2OH + H_2O \leftrightarrow NH_3OH^+ + OH^-,\ K_0 = 6,6 \cdot 10^{-9}$$

Подобно аммиаку и гидразину гидроксиламин взаимодействует с кислотами и участвует в качестве лиганда в реакциях комплексообразования. В основе этих реакций также лежит донорно-акцепторный механизм связи.

Степень окисления азота в гидроксиламине равна (–1), поэтому он обладает как восстановительными (щелочная среда), так и окислительными (кислая среда) свойствами. Обычно NH_2OH используют в качестве восстановителя.

Соединение HN_3 называется азотистоводородной кислотой. Молекула HN_3 содержит линейный анион, состоящий из трех связанных атомов азота



Это слабая кислота ($K_к = 1,2 \cdot 10^{-5}$) и в водном растворе диссоциирует по схеме

$$H_3N + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + N_3^-.$$

Присутствие в молекуле HN_3 атомов азота в минимальной степени окисления (–3) и максимальной (+5) обусловливает возможность проявления как окислительных, так и восстановительных свойств. Из перечисленных в условии задания свойств для HN_3 можно указать только восстановительные. В реакциях комплексообразования участвует не молекула HN_3, а ее анион N_3^- (азид-ион).

Таким образом, проведенный стереохимический анализ показывает, что указанные в задании свойства соединений определяются электронным строением их молекул.

Для сравнения свойств соединений полезно привести сводную таблицу

Соединение X	NH_3	N_2H_4	NH_2OH	HN_3
K_{01} (298 К)	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-9}$	–
$K_{к1}$ (298 К)	–	–	–	$1,2 \cdot 210^{-5}$
$\varphi^o_{N_2/X}$, В	–0,057	–1,15	–3,04	–3,1

Из приведенной таблицы видно, что основные свойства усиливаются в ряду $NH_2OH - N_2H_4 - NH_3$, а восстановительные существенно возрастают при переходе от аммиака к азотистоводородной кислоте.

Пример 4.

Почему селеновая кислота обладает более сильно выраженными окислительными свойствами, чем серная и теллуровая? Сравните их отношение к концентрированной HCl. Выполняется ли наблюдаемая для H_2SO_4, H_2SeO_4 и H_6TeO_6 закономерность в изменении окислительно-восстановительных свойств в ряду оксидов $SO_3 – SeO_3 – TeO_3$?

Ответы на поставленные вопросы должны быть основаны прежде всего на стереохимическом анализе с привлечением сведений об электронном строении атомов химических элементов.

Сера, селен и теллур находятся в VIA группе ПСМ и имеют конфигурацию валентных электронов s^2p^4. Отсюда следует, что максимальная степень окисления для этих элементов равна +6. Характерность этой степени окисления будет зависеть от энергетической близости s- и p-орбиталей, а значит, и окислительная способность соединений *S*(VI), *Se*(VI) и *Te*(VI) в значительной степени будет определяться этим фактором.

Чем больше энергетическое различие внешних s- и p-орбиталей, тем менее характерна максимальная степень окисления из-за более сильного влияния ядра на s^2-электроны по сравнению с p^4-электронами, а значит и сильнее выражена окислительная способность соединений и меньше их устойчивость.

В характере изменения энергетического различия ns-и np-орбиталей в подгруппах проявляется явно выраженная вторичная периодичность, например, в VIA группе

Элемент	*O*	*S*	*Se*	*Te*	*Po*
$\Delta E_{s-p,\ эВ}$	14,09	9,8	10,4	8,8	12

По возрастанию величины ΔE_{s-p} элементы можно выстроить в ряд *Te – S – Se – Po*. Значит окислительная способность соединений *Te*(VI), *S*(VI), *Se*(VI) должна возрастать в этом ряду, т.е. H_2SeO_4 является более сильным окислителем, чем H_2SO_4 и H_6TeO_6.

Сравнение электродных потенциалов процессов

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SeO_3 + H_2O, \quad \varphi^0_{298} = 1{,}15 \text{ В}$$

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} = H_2SO_3 + H_2O, \quad \varphi^0_{298} = 0{,}17 \text{ В}$$

$$H_6TeO_6 + 2H^+ + 2\bar{e} = TeO_2 + 4H_2O, \quad \varphi^0_{298} = 1{,}02 \text{ В}$$

показывает, что H_2SeO_4 существенно превосходит по окислительной способности H_2SO_4, но при этом не подтверждается низкая окислительная

способность H_6TeO_6. Теллуровая кислота на практике оказывается более сильным окислителем, чем серная. Об этом свидетельствует отношение H_2SO_4, H_2SeO_4 и H_6TeO_6 к концентрированной соляной кислоте

$$H_2SO_4 + HCl_{конц.} \neq \text{ реакция не идет}$$

$$H_6TeO_6 + 2HCl_{конц.} = H_2TeO_3 \downarrow + Cl_2 \uparrow + 3H_2O$$

$$H_2SeO_4 + 2HCl_{конц.} = H_2SeO_3 + Cl_2 \uparrow + H_2O$$

Снижение окислительной способности в ряду H_2SeO_4 – H_6TeO_6 – H_2SO_4 хорошо согласуется с повышением устойчивости в этом ряду

Кислота	H_2SeO_4	H_6TeO_6	H_2SO_4
Температура разложения, К	338	433	553

Для оксидов SO_3, SeO_3 и TeO_3 наблюдается такая же закономерность в изменении устойчивости и окислительных свойств, как и для соответствующих кислот

Оксид	SO_3	TeO_3	SeO_3
Температура разложения, К	$\geq$ 1073	$\geq$ 673	$\geq$ 458
Условия (T, К) взаимодействия с конц. HCl	не взаимодействует	> 373	273

Таким образом, из проведенного анализа видно, что окислительная способность возрастает в рядах H_2SO_4 – H_6TeO_6 – H_2SeO_4 и SO_3 – TeO_3 – SeO_3 и это хорошо согласуется с изменением устойчивости этих соединений. Чем меньше устойчивость (ниже температура разложения), тем сильнее окислительная способность.

Рассмотренный пример 4 показывает, что на практике свойства химических соединений, по-видимому, зависят от большого числа различных факторов, которые могут взаимно влиять друг на друга и нарушать предполагаемый ход закономерностей.

К сожалению, на данном этапе развития химической науки не всегда удается выявить эти факторы и тем более установить их взаимное влияние. В этом случае единственным критерием является эксперимент.

Пример 5.

Иодиды щелочных металлов склонны в растворах присоединять молекулы иода с образованием полиодидов, например,

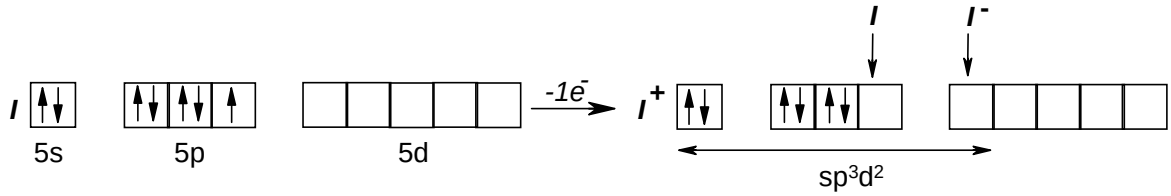
$$KI + I_2 = KI_3.$$

Объясните механизм образования и строение иона I_3^-.

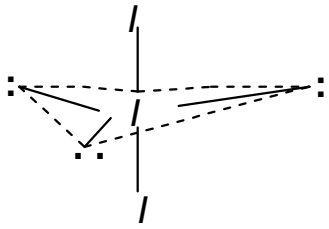
Иод находится в VIIA группе и имеет валентную электронную конфигурацию $5s^2 5p^5 5d^0$. Наличие свободных 5d-орбиталей существенно влияет на валентные возможности иода. Для объяснения механизма образования и строения иона I_3^- приведенную в условии задания реакцию удобно рассматривать как взаимодействие основного иодида щелочного металла с кислотным иодидом иода (I)

$$KI^{-1} + \overset{+1}{I} - \overset{-1}{I} = \underset{\substack{\text{дииодоиодат (I)} \\ \text{калия}}}{K\left[\overset{+1\,-1}{I\ I_2}\right]}$$

В этой схеме предполагается, что один атом иода в молекуле I_2 передает электрон другому атому и превращается в ион с зарядом +1, который, находясь в sp^3d^2-гибридном состоянии, присоединяет два иона по донорно-акцепторному механизму



Разумно считать, что ион I_3^- будет симметричен, если на него не влияют соседние ионы. Тогда можно объяснить его форму, учитывая, что центральный атом иода, кроме электронов, образующих две σ-связи, имеет три неподеленные пары электронов. Пять пар электронов должны давать конфигурацию тригональной бипирамиды (частица типа ABE_3), причем три неподеленные пары займут экваториальное положение (правило Гиллеспи)



Таким образом, анион I_3^- имеет линейную форму. Образование связей в этом анионе можно описать с помощью теории молекулярных орбиталей используя понятие о трехцентровых четырехэлектронных связях.

Трехцентровая четырехэлектронная связь (гипервалентная связь) возникает за счет электронной пары центрального атома и двух непарных электронов двух лигандов, расположенных по одной линии. Согласно теории МО это отвечает образованию трех молекулярных орбиталей. Одна из них – трехцентровая связывающая

$$\psi_+ \cong \psi_{ц.а.} + \psi_{гр},$$

другая – двухцентровая несвязывающая

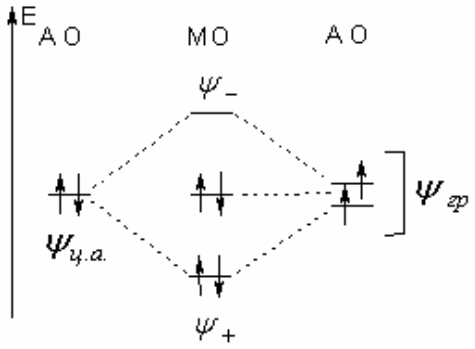
$$\psi \cong \psi_{гр},$$

третья – трехцентровая разрыхляющая

$$\psi_- \cong \psi_{ц.а.} - \psi_{гр},$$

где $\psi_{ц.а.}$ – орбиталь центрального атома, $\psi_{гр}$ – групповая орбиталь.

Энергетическая диаграмма орбиталей для иона I_3^- имеет вид



Итак, два электрона находятся на связывающей трехцентровой молекулярной орбитали (ψ_+), охватывающей все три ядра и два электрона на несвязывающей молекулярной орбитали, которая локализована только на концевых атомах иона $[I-I-I]^-$. Порядок связи равен 1.

Проведенный стереохимический анализ при объяснении механизма образования и строения иона I_3^- показывает, что в данном случае методы валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО) дополняют друг друга. Метод ВС объясняет линейную форму иона I_3^-, а метод МО – механизм образования связи.

Пример 6.

Почему в продуктах взаимодействия осьмия с кислородом (OsO_4), *фтором* (OsF_6) *и хлором* ($OsCl_4$) *разная степень окисления?*

Осьмий – d-элемент, находящийся в VIIIB группе ПСМ и имеющий электронную конфигурацию $[Xe]6s^25d^6$. На валентных орбиталях находится восемь электронов. Так как в побочных подгруппах сверху вниз характерная положительная степень окисления увеличивается, можно утверждать, что для осьмия характерна степень окисления +8.

В ряду *Cl – O – F* окислительная способность возрастает, так как возрастает электроотрицательность химических элементов, поэтому должна увеличиваться вероятность образования соединений *Os*(VIII). Но на практике степень окисления осьмия (+8) реализуется только в OsO_4 и понижается до (+6) в OsF_6 и до (+4) в $OsCl_4$. Значит, в этом случае решающее значение играют другие факторы. Известно, что при образовании химических связей часто решающее значение имеют стерический (пространственный) фактор и валентные возможности партнера. В отличие от *F* и *Cl* атом кислорода образует две связи с центральным атомом (одну σ- и одну π-связь) и имеет степень окисления (–2). Таким образом вокруг атома осьмия располагаются только четыре атома кислорода, которые не испытывают пространственных затруднений в молекуле OsO_4. Атомы фтора и хлора могут образовать с атомом осьмия только по одной связи и проявляют степень окисления (–1). Поэтому в соединениях *Os*(VIII) вокруг атома осьмия должны разместиться восемь атомов фтора или восемь атомов хлора. Это становится невозможным из-за сильного отталкивания близко расположенных отрицательно поляризованных атомов галогенов. Кроме того, нужно учитывать и размеры их атомов. Так как радиус атома хлора в 1,55 раза больше атома фтора, то их число вокруг атома осьмия должно быть меньшим. Поэтому при взаимодействии осьмия с фтором образуется OsF_6, а при взаимодействии с хлором – $OsCl_4$. Соединения OsF_8 и $OsCl_8$ не образуются, т.к. являются крайне неустойчивыми.

Проведенный стереохимический анализ показывает, что при прогнозировании химических свойств элементов необходимо учитывать возможные пространственные затруднения, которые могут определять вид образующихся продуктов.

Пример 7.

Известно, что молекулы NO_2 даже в парах частично димеризованы

$$2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4,$$

тогда как молекулы NO могут димеризоваться только при температуре ниже 113 К (–160 °С). *Почему это происходит?*

Так как димеризация связана с образованием химической связи, необходимо рассмотреть электронное строение молекул NO_2 и NO.

Строение молекул соответствует электронным конфигурациям

$$NO - (\sigma_s)^2 \left(\sigma_s^*\right)^2 \left(\pi_{x,y}\right)^4 (\sigma_z)^2 \left(\pi_x^*\right)^1,$$

$$NO_2 - (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 \left(\pi_y\right)^2 \left(\pi_x^0\right)^2 \left(\pi_y^0\right)^2 \left(\sigma_x^0\right)^1$$

(Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1998. – С. 392 – 395).

В молекуле NO непарный электрон находится на энергетически невыгодной π_x^*-орбитали (разрыхляющей) и не может образовывать устойчивую связь $N - N$. Поэтому молекулы NO в обычных условиях не могут димеризоваться с образованием молекулы N_2O_2.

В молекуле NO_2 непарный электрон находится на несвязывающей σ_x^0-орбитали и для него энергетически выгодно участие в образовании связи $N - N$. Реакция $2NO_2 \leftrightarrow N_2O_4$ сопровождается выделением тепла ($\Delta rH_{298}^0 = -55$ кДж).

Приведенный пример показывает, что наличие одного непарного электрона в молекулах NO и NO_2 (их можно считать радикалами) является необходимым условием для процесса димеризации, но не достаточным. Решающее значение в данном случае играют энергетическое состояние этих электронов и возможность перекрывания электронных орбиталей.

Пример 8.

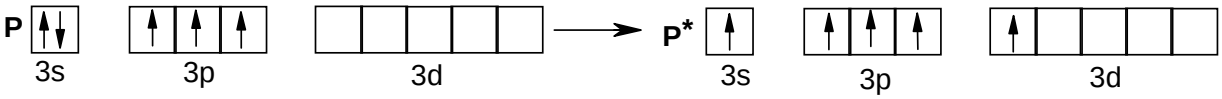
Установлено, что в водных растворах фосфорноватистая (H_3PO_2) и фосфористая (H_3PO_3) кислоты существуют в двух таутомерных формах каждая:

а) H_3PO_2 существует в виде $H_2(PHO_2)$ и $H(PH_2O_2)$;

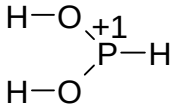
б) H_3PO_3 существует в виде $H_2(PHO_3)$ и $P(OH)_3$.

Объясните, почему предпочтительными являются $H(PH_2O_2)$ и $H_2(PHO_3)$? Эти формы доминируют в водных растворах.

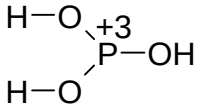
Электронная конфигурация валентных орбиталей атома фосфора $3s^2 3p^3 3d^0$. Это соответствует в основном и возбужденном состоянии следующим электронно-графическим формулам



Находясь в невозбужденном состоянии атом фосфора может образовать три связи по обменному механизму, что и реализуется в $H_2(PHO_2)$ и $P(OH)_3$

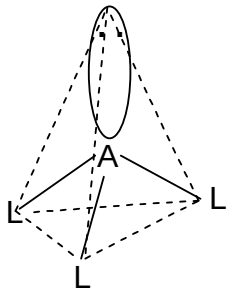


(I)



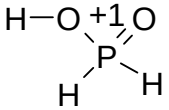
(II)

В этих случаях атом фосфора окружен четырьмя электронными парами (одна несвязывающая $3s^2$ и три связывающих), которые, отталкиваясь друг от друга, стремятся занять вершины тетраэдра, т.е. реализуется тетраэдрическая электронная конфигурация

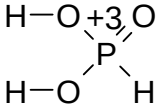


где *A* – центральный атом, *L* – любые атомы или группы атомов. Наличие неподеленной электронной пары нарушает симметрию электронной конфигурации, что сказывается на устойчивости соединения.

При образовании соединений $H(PH_2O_2)$ и $H_2(PHO_3)$ атом фосфора находится в возбужденном состоянии, что позволяет образовать пять связей (четыре σ- и одну π-связь)

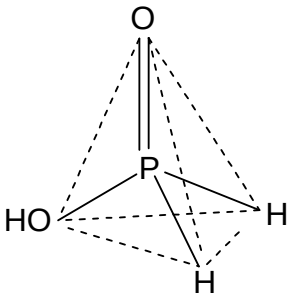


(III)

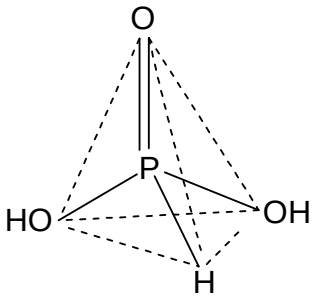


(IV)

В этих случаях реализуется sp^3-гибридное состояние атома фосфора, что соответствует тетраэдрической электронной конфигурации



(III)



(IV)

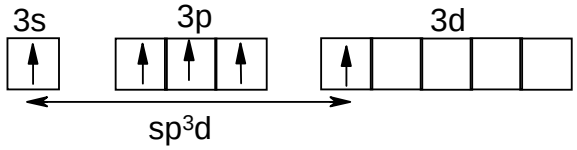
Таким образом, проведенный стереохимический анализ показывает, что соединениям $H(PH_2O_2)$ и $H_2(PHO_3)$ соответствует более симметричное распределение электронной плотности, а наличие дополнительного π-связывания приводит к упрочнению молекул. Поэтому в водных растворах эти формы являются более устойчивыми.

Необходимо отметить, что при переходе вещества в более упорядоченное состояние, например, из газообразного в кристаллическое, может происходить изменение электронной конфигурации и геометрии частиц. При этом частицы стремятся преобразоваться в более симметричные структурные единицы.

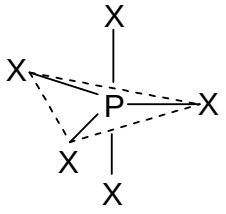
Пример 9.

В газообразном состоянии пентахлорид и пентабромид фосфора существуют в виде молекул PCl_5 и PBr_5, а в твёрдом состоянии имеют ионные структуры $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ и $[PBr_4]^+Br^-$ соответственно. Почему это происходит?

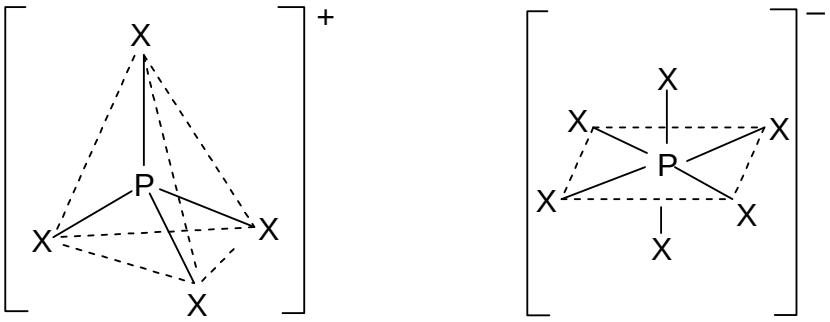
В молекулах PCl_5 и PBr_5 фосфор находится в sp^3d-гибридном состоянии



Поэтому эти молекулы имеют форму тригональной бипирамиды



При переходе в кристаллическое состояние происходит перераспределение электронной плотности таким образом, что вместо менее симметричной тригонально-бипирамидальной конфигурации образуются более симметричные ионы



тетраэдр , октаэдр

Это облегчает построение кристаллической решетки и приводит к выигрышу энергии.

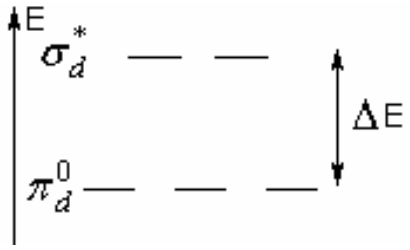
При объяснении характера изменения свойств комплексных соединений d-элементов необходимо учитывать распределение электронов на d-орбиталях. Это позволяет понять природу магнитных свойств, окраски, окислительно-восстановительных и других свойств.

Пример 10.

Объясните, почему окислительно-восстановительные свойства комплексов $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ *отличаются, несмотря на то, что кобальт в их составе имеет одну и ту же степень окисления +3?*

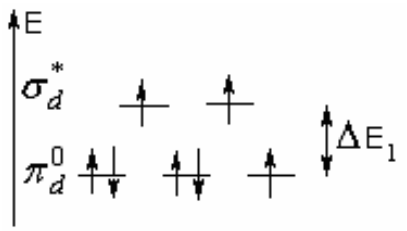
Стандартные электродные потенциалы, взятые из литературных источников для окислительно-восстановительных пар $[Co(CN)_6]^{3-}$/ $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}/[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ / $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, имеют соответственно следующие значения: –0,82 В, +1,84 В, +0,1 В. Их численные значения и знак свидетельствуют о сильной окислительной способности иона $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, очень слабой окислительной способности иона $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и заметной восстановительной способности иона $[Co(CN)_6]^{4-}$, т.е. практическом отсутствии окислительной способности у иона $[Co(CN)_6]^{3-}$.

Для объяснения наблюдаемых фактов необходимо использовать представление о строении комплексных соединений. Наиболее обобщенной теорией, объясняющей строение и свойства комплексов, является теория молекулярных орбиталей. Рассматриваемые комплексы имеют октаэдрическое строение. Их свойства во многом определяются характером распределения электронов на π_d^0 - и σ_d^* -орбиталях

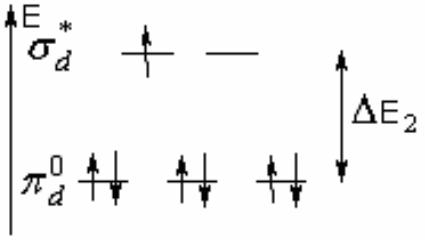


Характер распределения электронов на этих орбиталях зависит от величины ΔE. Значение ΔE возрастает в ряду $H_2O - NH_3 - CN^-$ (спектрохимический ряд). Распределение электронов в октаэдрическом поле у иона Co^{2+} в слабом поле (низкое ΔE_1) и сильном поле (высокое ΔE_2) будет следующим

а) слабое поле



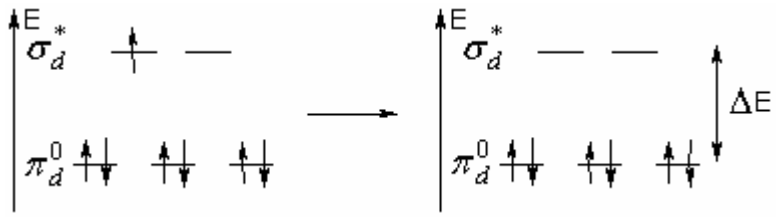
б) сильное поле



В слабом поле энергетически более выгодной является высокоспиновая конфигурация $(\pi_d^0)^5$ $(\sigma_d^*)^2$, соответствующая степени окисления кобальта +2, а в сильном поле – низкоспиновая конфигурация $(\pi_d^0)^6(\sigma_d^*)^0$, соответствующая степени окисления кобальта +3.

Это объясняется тем, что вследствие большого значения параметра расщепления ΔE энергетический уровень σ_d^*-орбитали расположен довольно высоко. Поэтому электрон с σ_d^*-орбитали легко удаляется и образуются низкоспиновые октаэдрические комплексы *Co*(III), например

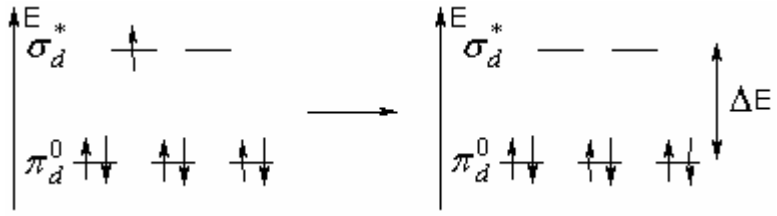
$$[Co(CN)_6]^{4-} - 1\bar{e} \rightarrow [Co(CN)_6]^{3-}$$



Поэтому $[Co(CN)_6]^{4-}$ – восстановитель, а ион $[Co(CN)_6]^{3-}$ не обладает окислительной способностью и устойчив в водном растворе.

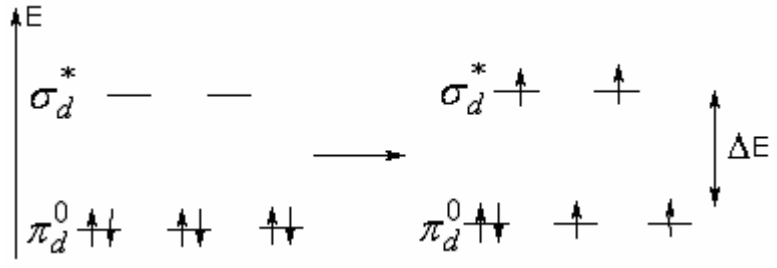
Параметр расщепления ΔE для NH_3 ниже, чем для CN^-, но достаточно высок для перехода в низкоспиновый комплекс

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$$



Для воды параметр расщепления ΔE имеет низкое значение, поэтому устойчивым является высокоспиновый комплекс кобальта (II)

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+}$$



Вследствие этого в водном растворе $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ является сильным окислителем.

Возможность образовывать комплексные соединения зависит не только от электронного строения комплексообразователя, но и от структуры лигандов.

Пример 11.

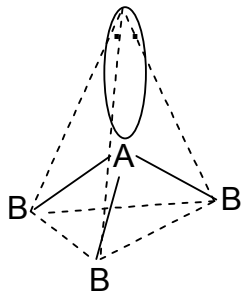
Из литературных источников известно, что NF_3 практически не способен выполнять роль лиганда в комплексных соединениях, в то время как PF_3 образует многочисленные устойчивые комплексы с d-элементами в низких степенях окисления, например $[Ni(PF_3)_4]^{2+}$, $[Fe(PF_3)_4]^{2+}$, и другие. Кроме того, PF_3 ядовит, NF_3 не ядовит. Объясните эти факты.

Способность молекул участвовать в комплексообразовании в качестве лигандов определяется их донорными свойствами, а также наличием свободных орбиталей для образования связей по дативному механизму. С этой позиции и рассмотрим строение молекул NF_3 и PF_3.

Центральными элементами в этих соединениях являются азот и фосфор. Азот находится во втором периоде и валентными у него являются $2s^2 2p^3$ атомные орбитали, а фосфор находится в третьем периоде и имеет валентные орбитали $3s^2 3p^3 3d^0$. Уже сравнение валентных атомных орбиталей дает основание утверждать, что фосфор, в отличие от азота, способен участвовать в образовании дополнительных связей по дативному механизму с комплексообразователем.

В молекулах NF_3 и PF_3 атомы азота и фосфора образуют по три связи с атомами фтора за счет трех непарных электронов, при этом у них остается по одной неподеленной электронной паре. Три связывающие пары и неподеленная пара будут стремиться расположиться таким образом, чтобы расстояние между ними было максимальным.

Известно, что молекулы типа AB_3E имеют пирамидальное строение



Так как неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем электроны, участвующие в образовании связей, углы BAB будут отклоняться от тетраэдрических (109,5°). Основные параметры молекул NF_3 и PF_3 – длина связи, угол и дипольный момент – имеют следующие значения

Молекула	Длина связи Э – *F*, нм	Угол *FЭF*	Дипольный момент, *D*	Ковалентный радиус Э, нм
NF_3	0,136	102,4°	0,20	0,07
PF_3	0,156	96,3°	1,025	0,11

Учитывая, что ковалентный радиус азота в 1,57 раз меньше радиуса фосфора, а также меньшую длину связи *N – F* и угол между связями *FNF*, можно сделать вывод о более симметричном распределении электронной плотности в молекуле NF_3. Об этом свидетельствует и очень низкий дипольный момент 0,2 *D*. Поэтому донорные свойства NF_3 выражены крайне слабо.

Молекула PF_3 имеет более вытянутое строение (малый угол *FPF* и большие длины связей *P – F*), поэтому распределение электронной плотности в ней значительно менее симметричное. Дипольный момент PF_3 в 5 раз больше дипольного момента NF_3. Это объясняет возможность молекулы PF_3 проявлять донорные свойства за счет неподеленной электронной пары.

Кроме этого d-орбитали атома фосфора могут участвовать в образовании дополнительных связей с комплексообразователем по дативному механизму. Этим объясняется существование значительного количества комплексных соединений для PF_3.

В роли лиганда PF_3 очень напоминает молекулы *CO*. Так же, как и оксид углерода (II), PF_3 может образовывать связи с Fe^{2+}, входящим в состав гемоглобина, и поэтому является ядом. Молекулы NF_3 такими свойствами не обладают и ядом не являются.

Таким образом, молекула NF_3 практически не обладает донорными свойствами и не может образовывать дополнительные связи по дативному механизму. Для молекулы PF_3 характерны донорные свойства и она может образовывать дополнительные связи по дативному механизму. Этим определяются склонность PF_3 участвовать в процессах комплексообразования и ее ядовитость.

В приведенных выше примерах рассмотрены задания, не требующие количественных расчетов. Их выполнение основано на стереохимическом анализе, а справочные данные использовались для подтверждения сделанных предположений и выводов или, наоборот, служили основанием для их появления.

При выполнении заданий, требующих количественных расчетов, необходимо выбирать наиболее оптимальный путь, основанный на знании химических свойств веществ и умении писать уравнения химических реакций, протекающих в конкретных условиях. При всестороннем рассмотрении процесса чаще всего возникает необходимость привлечения знаний из различных разделов теоретических основ химии и неорганической химии.

Пример 12.

Реакцию получения железа в доменной печи можно записать в следующем виде

$$3CO_{(г)} + Fe_2O_{3(т)} = 3CO_{2(г)} + 2Fe_{(ж)}.$$

Возможна ли эта реакция в реальности? Если нет, то предложите более вероятные реакции.

При решении данной задачи необходимо провести термохимический, эргохимический и хронохимический анализ.

Для этого используем справочные данные по теплотам образования и энтропиям всех веществ, участвующих в реакции

	$3CO_{(г)} + Fe_2O_{3(т)} = 3CO_{2(г)} + 2Fe_{(ж)}$				$\Delta_r H^0_{298} - ?$
ν, моль	3	1	3	2	
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	110,6	822,7	393,8	–13,8	
S^0_{298}, кДж/моль	197,7	87,5	213,8	34,8	

Рассчитаем тепловой эффект реакции и изменение энтропии

$$\Delta_r H^0_{298} = 2\Delta_f H^0_{298}(Fe_{(ж)}) + 3\Delta_f H^0_{298}(CO_2) -$$
$$-(3\Delta_f H^0_{298}(CO) + \Delta_f H^0_{298}(Fe_2O_3)) = 2\cdot 13,8 + 3(-393,8) -$$
$$-[3(-110,6) + (-822,7)] = 0,7 \text{ кДж}$$
$$\Delta_r S^0_{298} = 2\cdot 34,8 + 3\cdot 213,8 - 3\cdot 197,7 - 87,5 = 30,4 \text{ Дж/К}$$

Для решения вопроса о возможности самопроизвольного протекания данной реакции необходимо рассчитать значение $\Delta_r G^0_{298}$

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T\cdot \Delta_r S^0_{298} = 0,7 - 298(0,0304) = -8,4 \text{ кДж}$$

Отрицательное значение $\Delta_r G^0_{298}$ свидетельствует о возможности протекания этой реакции, причем повышение температуры будет способствовать этому.

Итак, с позиции термохимического и эргохимического анализа приведенная в задании реакция является слабо эндотермической и может протекать самопроизвольно уже при стандартных условиях.

Однако с позиции хронохимического анализа эта реакция маловероятна. Необходимо учесть, что данная реакция является гетерогенной и протекает на поверхности твердого оксида. В элементарном акте в опреде-

ленной точке на поверхности должны участвовать три молекулы *CO* (см. уравнение реакции).

Одновременное столкновение трех молекул *CO* в одном месте поверхности твердого оксида будет происходить крайне редко, поэтому скорость реакции должна быть ничтожно малой.

Учитывая, что доменный процесс восстановления Fe_2O_3 до железа протекает реально и имеет практическое значение, необходимо предложить химический процесс, включающий более вероятные реакции.

На основании самых общих соображений рассмотренную выше реакцию можно разбить на стадии, в каждой из которых в элементарном акте участвовала бы только одна молекула *CO*. Это существенно увеличит скорость суммарной реакции.

Процесс восстановления Fe_2O_3 оксидом углерода (II) в доменной печи можно разбить на три стадии:

I стадия

	$CO_{(г)}$ +	$3Fe_2O_{3(т}$ =	$CO_{2(г)}$ +	$2Fe_3O_{4(т)}$
ν, моль	1	3	1	2
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	110,6	822,7	393,8	1117,9
S^0_{298}, Дж/моль·К	197,7	87,5	213,8	146,3

$$\Delta_r H^0_{298}(I) = 2(-1117,9) + (-393,8) - (-110,6) - 3(-822,7) = -50,9 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298}(I) = 2 \cdot 146,3 + 213,8 - 197,7 - 3 \cdot 87,5 = 46,2 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298}(I) = -50,9 - 298(0,0462) = -64,7 \text{ кДж}$$

Реакция на I стадии может показаться такой же маловероятной, как и исходная реакция, т.к. в обеих участвуют по 4 молекулы реагентов. Однако в последней реакции в отличие от исходной достаточно одной молекуле *CO* удариться о поверхность оксида в данной точке, чтобы ее состав изменился от Fe_2O_3 до Fe_3O_4.

Необходимо помнить, что молекул Fe_2O_3 (или Fe_3O_4, или *FeO*) не существует. Формулы оксидов просто указывают состав поверхности твердого вещества. Поэтому скорость реакции будет определяться числом столкновений молекул *CO* с поверхностью оксида.

Так как $\Delta_r G^0_{298}$ = –64,7 кДж < 0, то реакция первой стадии возможна даже при стандартных условиях.

II стадия

	$CO_{(г)}$ +	$Fe_3O_{4(т)}$ =	$CO_{2(г)}$ +	$3FeO_{(т)}$
ν, моль	1	1	1	3
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	110,6	1117,9	393,8	265,0
S^0_{298}, Дж/моль·К	197,7	146,3	213,8	60,8

$$\Delta_r H^0_{298}(II) = 3(-265,0) + (-393,8) - (-110,6) - (-1117,9) = 39,7 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298}(II) = 3 \cdot 60,8 + 213,8 - 197,7 - 146,3 = 52,5 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298}(II) = 39,7 - 298(0,0525) = 15,6 \text{ кДж}$$

В данной реакции состояние равновесия достигается при температуре

$$T = \frac{\Delta_r H^0_T}{\Delta_r S^0_T} = \frac{39,7}{0,0525} = 756,2 \text{ К}$$

Самопроизвольно эта реакция протекает при T > 756,2 К, т.к. в этом случае $\Delta G^0_T < 0$.

Например, при T = 800 К

$$\Delta_r G^0_{800}(\text{II}) = 39,7 - 800(0,0525) = -2,3 \text{ кДж}.$$

Повышение температуры будет способствовать самопроизвольному ее протеканию.

Примечание. При расчете $\Delta_r G^0_T$ считаем, что $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ остаются постоянными при изменении температуры.

III стадия

	$CO_{(г)}$ +	$FeO_{(т)}$ =	$CO_{2(г)}$ +	$Fe_{(ж)}$
ν, моль	1	1	1	1
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	110,6	265,0	393,8	–13,8
S^0_{298}, Дж/моль·К	197,7	60,8	213,8	34,8

$$\Delta_r H^0_{298}(\text{III}) = 13,8 + (-393,8) - (-265,0) - (-110,6) = -4,4 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298}(\text{III}) = 34,8 + 213,8 - 60,8 - 197,7 = -9,9 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298}(\text{III}) = -4,4 - 298(0,0099) = -1,4 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta_r G^0_{298}(\text{III}) < 0$, эта реакция может самопроизвольно проходить при T = 298 К.

Температура равновероятности для данной реакции равна

$$T = \frac{-4{,}4}{-0{,}0099} = 444{,}4 \text{ К}.$$

При $T > 414{,}4$ К будет протекать обратная реакция, а это противоречит условиям доменного процесса, т.к. температура в рабочей зоне значительно выше 444 К.

Поэтому реакцию, предложенную на третьей стадии, нельзя считать реальной в доменном процессе.

Восстановление *FeO* будет происходить при высокой температуре непосредственно коксом

	$FeO_{(т)}$ +	$C_{(т)}$ =	$Fe_{(ж)}$ +	$CO_{(г)}$
ν, моль	1	1	1	1
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	265,0	0	–13,8	110,6
S^0_{298}, Дж/моль·К	60,8	5,7	34,8	197,7

$$\Delta_r H^0_{298} = 13,8 - 110,6 + 265,0 = 168,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 34,8 + 197,7 - 60,8 - 5,7 = 166 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 168,2 - 298(0,166) = 118,7 \text{ кДж}$$

$\Delta_r G^0_{298} > 0$, поэтому реакция не идет при $T = 298$ К.

Определим температуру равновероятности реакции

$$\text{Т} = \frac{168,2}{0,166} = 1023 \text{ К}$$

При $T > 1023$ К знак $\Delta_r G^0_T$ изменяется на отрицательный, и поэтому реакция может протекать самопроизвольно.

С точки зрения хронохимического анализа эту реакцию можно рассматривать как достаточно вероятную, т.к. образование расплава железа и выделение газообразного *CO* способствуют перемешиванию реагентов и постоянному обновлению поверхности твердых частиц, а высокая температура обеспечивает высокую скорость реакции.

Таким образом, на основании термо-, эрго- и хронохимического анализа можно сделать вывод о маловероятности предложенной в задании реакции. Процесс восстановления Fe_2O_3 целесообразно представить тремя последовательными реакциями, протекающими в разных температурных зонах домны

1) $CO_{(г)} + 3Fe_2O_{3(т)} = CO_{2(г)} + 2Fe_3O_{4(т)}$

2) $CO_{(г)} + Fe_3O_{4(т)} = CO_{2(г)} + 3FeO_{(т)}$

3) $FeO_{(т)} + C_{(т)} = Fe_{(ж)} + CO_{(г)}$

Пример 13.

В процессе проведения эксперимента установлен характер взаимодействия щелочных металлов с водой: литий реагировал спокойно, натрий – энергично, калий – с воспламенением газа, рубидий – взрывоподобно, цезий – со взрывом. Как наблюдаемые факты согласуются с положением этих элементов в ряду напряжений (активности)? Почему? Дайте аргументированные пояснения.

Химическая активность щелочных металлов определяется низкой энергией ионизации процесса потери единственного валентного электрона с внешней электронной оболочки. Поэтому щелочные металлы – типичные восстановители. Их восстановительная способность возрастает в ряду *Li – Na – K – Rb – Cs*, т.к. в этом ряду увеличивается радиус атома и уменьшается энергия ионизации.

Иначе обстоит дело в водном растворе. В этом случае окислительно-восстановительные свойства определяются значением электродного потенциала для процесса

$$Me^{+}_{(р-р)} + e^{-} = Me_{(т)},\ \varphi^{\circ}_{Me^{+}_{(р-р)}/Me_{(т)}}.$$

Стандартные электродные потенциалы для щелочных металлов имеют следующие значения

Металл	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
$\varphi^{\circ}_{Me^{+}_{(р-р)}/Me_{(т)}}$, В	–3,045	–2,714	–2,925	–2,925,	–2,923

Известно, что металл с более отрицательным значением φ° является более активным восстановителем в растворе. Таким образом, в водном растворе восстановительная активность возрастает в ряду $Na < Cs < K \approx Rb < Li$, т.е. литий превосходит по восстановительной способности все другие щелочные металлы. Об этом свидетельствуют энергии Гиббса для реакции

$$2Me + 2H_2O = 2MeOH + H_2$$

Металл	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
$-\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	253,9	221,9	242,3	242,3	242,1

Итак, учитывая положение щелочных металлов в ряду напряжений, можно ожидать, что наиболее энергично с водой должен взаимодействовать литий. У *K*, *Rb* и *Cs* $\Delta_r G^0_{298}$ очень близки и они должны взаимодействовать с водой одинаково. Немного менее активно должен реагировать натрий.

Как видно из задания, эксперимент этих выводов не подтверждает, а это значит, что характер взаимодействия щелочных металлов с водой не определяется термодинамическими факторами. Нужно искать факторы, влияющие на кинетику этих реакций, т.е. провести хронохимический анализ.

Скорость реакции на поверхности раздела фаз зависит от площади этой поверхности, поэтому целесообразно сопоставить плотности металлов, а также температуры плавления, т.к. реакции экзотермические

Металл	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*
ρ, кг/дм^3	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87
$T_{пл}$, К	454	371	336	312	301

Сопоставление плотности металлов с плотностью воды показывает, что литий, натрий и калий легче воды и будут плавать на поверхности, а рубидий и цезий тонут.

При нагревании температура воды не может подняться выше ее температуры кипения, т.е. 373 К. В ходе реакции температура воды будет повышаться и в теплой воде легко расплавятся рубидий и цезий. Для калия и натрия необходима более высокая температура, которая не будет достигаться, т.к. они находятся на поверхности воды и большая часть выделяемого тепла рассеивается.

Поэтому наиболее энергично с водой взаимодействуют рубидий и цезий. Они тонут в воде и уже при незначительном нагревании плавятся в ней. Это приводит к резкому увеличению поверхности соприкосновения и взрывоподобному течению реакции.

У лития – наименьшая площадь соприкосновения с водой из-за низкой плотности, а пузырьки водорода способствуют ее уменьшению.

Таким образом, наблюдаемые эффекты связаны не с химическими свойствами щелочных металлов, а с сочетанием их физических свойств, определяющих кинетический фактор.

Пример 14.

Аммонийная селитра может разлагаться двумя путями:

I) $NH_4NO_{3(т)} = N_2O_{(г)} + 2H_2O_{(г)}$

II) $NH_4NO_{3(т)} = N_{2(г)} + ½O_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$

Какая из приведенных реакций наиболее вероятна при 298 *К? Как влияет температура на протекание этих реакций? Приведите термодинамическое обоснование ответа.*

Решение данной задачи основывается на термо- и эргохимическом анализе. Рассчитаем термодинамические характеристики для реакций 1 и 2

Реакция I	$NH_4NO_{3(т)}$ =	$N_2O_{(г)}$ +	$2H_2O_{(г)}$
ν, моль	1	1	2
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	365,4	–82	241,8
S^0_{298}, Дж/моль·К	151,0	219,9	188,7

$$\Delta_r H^0_{298}(\text{I}) = \left(82 - 2\cdot 241{,}8\right) - \left(-365{,}4\right) = -36{,}2 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298}(\text{I}) = (2\cdot 188{,}7 + 219{,}9) - 151{,}0 = 446{,}3 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298}(\text{I}) = -36{,}2 - 298\cdot 0{,}4463 = -169{,}2 \text{ кДж}$$

Реакция II	$NH_4NO_{3(т)}$ =	$N_{2(г)}$ +	$½O_{2(г)}$ +	$2H_2O_{(г)}$
ν, моль	1	1	½	2
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	365,4	0	0	241,8
S^0_{298}, Дж/моль·К	151,0	191,5	205,0	188,7

$$\Delta_r H^0_{298}(\text{II}) = 2\left(-241{,}8\right) - \left(-365{,}4\right) = -118{,}2 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298}(\text{II}) = \left(2\cdot 188{,}7 + 0{,}5\cdot 205{,}0 + 191{,}5\right) - \left(151{,}0\right) = 520{,}4 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298}(\text{II}) = -118{,}2 - 298\cdot 0{,}5204 = -273{,}4 \text{ кДж}$$

Сравнивая термодинамические характеристики для двух реакций, можно сделать следующие выводы:

1. Обе реакции экзотермические, но реакция (II) является более экзотермической.

2. В стандартных условиях обе реакции могут протекать самопроизвольно, но более вероятной является реакция (II), т.к. $\Delta_r G^0_{298}(\text{I}) > \Delta_r G^0_{298}(\text{II})$.

3. Изменение температуры будет сильнее сказываться на протекании реакции (II), так как $\Delta_r S^0_{298}(\text{II}) > \Delta_r S^0_{298}(\text{I})$.

Сравнивая результаты проведенного эргохимического анализа с данными эксперимента, необходимо отметить, что на практике более пред-

почтительной реакцией в температурном интервале 463 – 518 К является реакция (I), а при $T > 523$ К – реакция (II).

По-видимому, это связано с тем, что реакция (II) протекает в две стадии

$$\begin{array}{c|l} 2 & NH_4NO_{3(т)} = N_2O_{(г)} + 2H_2O_{(г)} \\ 1 & 2N_2O_{(г)} = 2N_{2(г)} + O_{2(г)} \\ \hline & 2NH_4NO_{3(т)} = 2N_{2(г)} + O_{2(г)} + 4H_2O_{(г)} \end{array}$$

Известно, что оксиды азота (в их числе и N_2O), являясь термодинамически неустойчивыми, тем не менее при относительно низких температурах ведут себя как устойчивые соединения, т.е. реакция разложения N_2O при этих температурах кинетически заторможена. С возрастанием температуры вероятность результативного столкновения частиц N_2O резко возрастает, и поэтому предпочтительнее становится реакция (II), которая при повышенных температурах протекает взрывоподобно.

Таким образом, при выборе более вероятной реакции необходимо учитывать наряду с термодинамическими и кинетические факторы, т.е. проводить хронохимический анализ.

Пример 15.

В каких условиях необходимо проводить реакцию

$$3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)} \leftrightarrows 4H_{2(г)} + Fe_3O_{4(ж)},$$

лежащую в основе железо-парового метода получения водорода, чтобы получить максимальных выход водорода?

Решение задачи нужно начать с термо- и эргохимического анализа

	$3Fe_{(т)} + 4H_2O_{(г)} \leftrightarrows 4H_{2(г)} + Fe_3O_{4(ж)}$			
ν, моль	3	4	4	1
$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	0	241,8	0	1117,1
S^0_{298}, Дж/моль·К	27,2	188,7	130,5	146,2

$$\Delta_r H^0_{298} = (-1117,1) - (4 \cdot (-241,8)) = -149,9 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 4 \cdot 130,5 + 146,2 - 4 \cdot 188,7 - 3 \cdot 27,2 = -168,2 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = -149,9 - 298 \cdot (-0,1682) = -99,8 \text{ кДж}$$

Отсюда следует, что данная реакция экзотермическая и может самопроизвольно протекать при стандартных условиях. Так как $\Delta_r H^0_{298} < 0$ и $\Delta_r S^0_{298} < 0$, то для этой реакции должна существовать температура равновероятности при $\Delta_r G^0_{298} = 0$. Если принять $\Delta_r H^0_T = \Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298}$, то

$$T = \frac{\Delta_r H^0_{298}}{\Delta_r S^0_{298}} = \frac{-149,9}{-168,2} = 891 \text{ К}.$$

Изменение энергии Гиббса будет иметь отрицательное значение при T < 891 К и положительное при T > 891 К. Таким образом, при T > 891 К начнет протекать обратная реакция восстановления Fe_3O_4 водородом с образованием железа.

Согласно хронохимическому анализу выход водорода будет определяться скоростью реакции, а для этого нужно повышать температуру. Но так как реакция экзотермическая, повышение температуры будет смещать равновесие влево, а это приведет к уменьшению выхода водорода. Изменение давления не будет влиять на состояние равновесия, потому что

$$\Delta\nu = \nu_{H_2} - \nu_{H_2O} = 4 - 4 = 0$$

(в газообразном состоянии находятся только вода и водород).

Значит, единственным способом смещения равновесия в сторону получения водорода является уменьшение его парциального давления в газовой смеси. Этого можно достичь, если реакцию проводить в проточном реакторе при оптимальной температуре (устанавливается экспериментально) таким образом, чтобы после выхода газовой смеси из реактора из нее выделялся водород, а водяные пары снова направлялись в реактор.

Если в задании (задаче) рассматриваются процессы, протекающие в растворах электролитов, то при формировании алгоритма ответа на вопросы или расчетов необходимо провести анализ всех составляющих этих процессов (протолиз, образование осадка, комплексообразование, образование газообразных веществ, окислительно-восстановительные реакции и т.д.). При этом нужно выявить наиболее важные и весомые составляющие, вносящие наибольший вклад в данный процесс.

Необходимо помнить, что в растворах электролитов протекают реакции, сопровождающиеся образованием слабых электролитов, осадков, газообразных веществ, комплексных соединений.

В некоторых случаях на ход протекания реакций в растворах существенное (а иногда и основное) влияние оказывает гидролиз.

Для получения наиболее точных результатов в ходе решения практических задач (например, в аналитической химии) возникает необходимость одновременно учитывать несколько процессов, а это требует привлечения многих справочных данных.

Пример 16.

При действии соляной кислоты на смесь сульфидов цинка и меди было установлено, что только сульфид цинка полностью при этом растворился. Почему? Какую кислоту необходимо использовать для растворения сульфида меди?

Растворение труднорастворимого электролита, например, *MeS* (сульфида металла), можно осуществить, если равновесие

$$MeS_{(n)} \leftrightarrow Me^{2+}_{p-p} + S^{2-}_{p-p}$$

сместить вправо за счет связывания одного из ионов. При добавлении соляной кислоты ионы S^{2-} могут связываться с образованием малодиссоциированного H_2S. Это произойдет лишь в том случае, если концентрация ионов S^{2-} в насыщенном растворе сульфида металла выше, чем в растворе H_2S.

Известно, что равновесная концентрация аниона многоосновной слабой кислоты, образованного на второй ступени ее диссоциации, приблизительно равна второй константе кислотности, т.е

$$\left[S^{2-} \right] \approx K_{K_2} = 10^{-14} \text{ моль/л}$$

Рассчитаем равновесные концентрации сульфид-ионов в насыщенных растворах *ZnS* и *CuS*:

1) $\left[S^{2-} \right]_1 = \sqrt{ПР(ZnS)} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-24}} = 1,26 \cdot 10^{-12}$ моль/л;

2) $\left[S^{2-} \right]_2 = \sqrt{ПР(CuS)} = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-38}} = 1,79 \cdot 10^{-19}$ моль/л.

Следовательно, в насыщенном растворе *ZnS* концентрация ионов S^{2-} выше, чем в насыщенном растворе H_2S $[S^{2-}]_1 > [S^{2-}]$, т.е. из раствора *ZnS* сульфид-ионы могут связываться с образованием сероводорода. В насыщенном растворе *CuS* концентрация ионов S^{2-} настолько мала $[S^{2-}]_2 << [S^{2-}]$, что связывание их практически невозможно.

Растворение *CuS* возможно в концентрированных азотной или серной кислотах, т.к. в этом случае сульфид-ионы будут окисляться:

$$CuS_{(т)} + 8HNO_{3(конц)} = CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$$

$$CuS_{(т)} + 4H_2SO_{4(конц)} = CuSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$$

Пример 17.

Предложите схему синтеза чистых гидроксидов $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$, обосновав при этом все условия синтеза: природу реагентов, атмосферу, концентрации, порядок сливания растворов и др. Сравните условия получения гидроксидов. В чем различие? Почему?

Решение задачи необходимо начать с анализа свойств гидроксидов. Это трудно растворимые в воде соединения, характеризующиеся следующими значениями произведения растворимости:

$$ПР(Fe(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-15}$$

$$ПР(Co(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-15}$$

$$ПР(Ni(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-15}$$

Так как соответствующие оксиды в воде не растворимы, схема синтеза каждого из гидроксидов должна основываться на методе осаждения из водного раствора хорошо растворимых солей железа (II), кобальта (II) и никеля (II). Поскольку произведение растворимости у всех гидроксидов приблизительно одинаково, то и осадитель у них будет одинаковый.

Выбор осадителя определяется кислотно-основными свойствами гидроксидов. Гидроксиды железа (II), кобальта (II), никеля (II) – слабые основания, но могут проявлять и амфотерные свойства. Они растворяются в концентрированных растворах щелочей при длительном нагревании. Поэтому не очень концентрированные растворы щелочей при умеренном нагревании можно использовать в качестве осадителей гидроксидов железа (II), кобальта (II), никеля (II). Использование в качестве осадителя раствора аммиака нецелесообразно по двум причинам. Во-первых, при низких концентрациях NH_3 осадки осаждаются не полностью, из-за недостаточной концентрации ионов OH^-, например, $Fe(OH)_2$, во-вторых, с увеличением концентрации NH_3 начинают образовываться аминокомплексы и увеличиваются потери металла. Например, при осаждении $Co(OH)_2$ 2 %-ным раствором NH_3 потери составляют 8 – 12 %.

При проведении реакций осаждения гидроксидов необходимо учитывать возможность образования основных солей. Так при приливании раствора щелочи к раствору соли *Co*(II) вначале образуется осадок сине-фиолетовой основной соли, которая при нагревании переходит в розово-красный $Co(OH)_2$.

Разрабатывая методику получения гидроксидов, необходимо учитывать также их окислительно-восстановительные свойства. Степень окисления +2 характерна для никеля, поэтому $Ni(OH)_2$ устойчив на воздухе. Гидроксиды железа (II) и кобальта (II) являются восстановителями и во влажном состоянии могут окисляться кислородом воздуха

$$\varphi^0_{O_2/OH^-} - \varphi^0_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2} = 0,401 - (-0,56) = +0,961 \text{ В}$$

$$\varphi^0_{O_2/OH^-} - \varphi^0_{Co(OH)_3/Co(OH)_2} = 0,401 - 0,17 = +0,231 \text{ В}$$

Значения разностей потенциалов свидетельствуют, что $Fe(OH)_2$, очень неустойчив во влажном состоянии на воздухе и быстро окисляется.

Окисление $Co(OH)_2$ в обычных условиях протекает медленно.

С учетом проведенного анализа можно предложить общую схему для синтеза гидроксидов, включающую следующие операции:

1. Приготовление растворов солей и щелочи.

2. Прибавление к горячим растворам солей щелочи при перемешивании.

3. Нагревание на водяной бане для перехода основных солей в гидроксиды.

4. Отделение осадков гидроксидов методом фильтрования.

5. Высушивание осадков.

Индивидуальные свойства каждого из гидроксидов вносят в эту общую схему свои особенности:

1. Гидроксид никеля (II) можно получить по предложенной схеме на воздухе без каких-либо ограничений.

2. При получении гидроксида кобальта (II) на стадии его сушки необходимо учесть возможность окисления кислородом воздуха, поэтому сушку нужно проводить в вакуум-эксикаторе над серной кислотой.

3. Учитывая, что в нейтральной среде соли железа (II) окисляются кислородом воздуха, а также быстрое окисление гидроксида железа (II) на воздухе, весь процесс получения $Fe(OH)_2$ желательно проводить в условиях отсутствия контакта с кислородом. В противном случае продукт будет сильно загрязнен примесями $Fe(OH)_3$ и $FeO(OH)$.

Пример 18.

При изучении свойств соединений ванадия было установлено:

1. Кислый раствор ванадата дает интенсивно синее окрашивание при нагревании с оксидом серы (IV).

2. Такое же количество раствора ванадата дает фиолетовое окрашивание при взаимодействии с амальгамой цинка.

3. При смешивании полученных двух растворов окраска становится зеленой.

Объясните наблюдаемые эффекты и напишите уравнения соответствующих реакций.

Перед выполнением задания необходимо, используя конспект лекций и учебник, изучить свойства ванадия и его соединений. Это позволит установить, что синий, фиолетовый и зеленый растворы содержат ионы соответственно $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, $[V(H_2O)_6]^{2+}$ и $[V(H_2O)_6]^{3+}$, которые далее будут представлены в упрощенной форме VO^{2+}, V^{2+} и V^{3+}.

Известно, что поведение водорастворимых солей ванадия (V) определяется их концентрацией и значением pH. В сильнокислых растворах (pH < 4) и при малых концентрациях присутствуют светло-желтые катионы ванадия (V) VO_2^+, обладающие окислительной способностью:

$$VO_2^+ + 2H^+ + \bar{e} \rightarrow VO^{2+} + H_2O,\ \varphi_1^\circ = +0,999\ \text{В}$$

$$VO_2^+ + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow V^{2+} + 2H_2O,\ \varphi_2^\circ = +0,360\ \text{В}$$

Оксид серы (IV) и цинк являются восстановителями по отношению к VO_2^+

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow SO_2 + 2H_2O,\ \varphi_4^\circ = +0,17\ \text{В}$$

$$Zn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Zn,\ \varphi_5^\circ = -0,76\ \text{В}$$

Уравнения реакций, протекающих в первом и втором случаях, будут иметь вид:

1) $\underset{\textit{синий}}{2VO_2^+ + SO_2 \rightarrow 2VO^{2+} + SO_4^{2-}}$, $\varphi_1^\circ - \varphi_4^\circ = +0,999 - 0,17 = +0,83\ \text{В}$

2) $\underset{\textit{фиолетовый}}{2VO_2^+ + 4Zn + 8H^+ \rightarrow 2V^{2+} + 3Zn^{2+} + 4H_2O}$,

$\varphi_2^\circ - \varphi_5^\circ = +0,36 - (-0,76) = 1,12\ \text{В}$

Так как разность потенциалов в каждом случае больше нуля, $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ и поэтому реакции 1 и 2 протекают самопроизвольно. При сливании растворов, содержащих ионы VO^{2+} и V^{2+}, возможна реакция, являющаяся комбинацией следующих полуреакций:

$$\begin{array}{rll} (+1) & VO^{2+} + 2H^{+} + \bar{e} = V^{3+} + H_2O, & \varphi^{\circ}_6 = +0,337 \text{ В} \\ + & & \\ (-1) & V^{3+} + \bar{e} = V^{2+}, & \varphi^{\circ}_7 = -0,255 \text{ В} \\ \hline & VO^{2+} + V^{2+} + 2H^{+} = 2V^{3+} + H_2O, & \varphi^{\circ}_6 - \varphi^{\circ}_7 = 0,337 - (-0,255) \\ & \textit{зеленый} & \end{array}$$

$$\varphi^{\circ}_6 - \varphi^{\circ}_7 = +0,592 \text{ В}$$

Эта реакция также протекает самопроизвольно при стандартных условиях, т. к. $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$.

В этой реакции VO^{2+} – окислитель, а V^{2+} – восстановитель.

Пример 19.

В 1 *М раствор HCl объемом* 1 *л добавили по* 0,001 *моль* Zn^{2+}, Cd^{2+} *и* Hg^{2+}, *а затем произвели насыщение сероводородом до концентрации* $C(H_2S)$ = 0,1 *моль/л. Какие изменения произойдут при этом? Что произойдет, если образовавшийся раствор разбавить в* 10 *раз и вновь произвести насыщение сероводородом до* $C(H_2S)$ = 0,1 *моль/л?*

При насыщении сероводородом раствора, содержащего ионы Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}, могут образовывать осадки сульфидов *ZnS, CdS, HgS* если выполняются условия

$$C(Zn^{2+}) \cdot C(S^{2-}) > ПР(ZnS) = 10^{-23}$$

$$C(Cd^{2+}) \cdot C(S^{2-}) > ПР(CdS) = 10^{-25}$$

$$C(Hg^{2+}) \cdot C(S^{2-}) > ПР(HgS) = 10^{-54}$$

В первую очередь будет осаждаться сульфид, для которого больше отношение

$$\frac{C(Me^{2+}) \cdot C(S^{2-})}{ПР(MeS)}$$

Рассчитаем концентрацию S^{2-} в 1 М растворе *HCl*, учитывая, что основной вклад в концентрацию H_3O^+ вносит *HCl*

	$H_2S + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + HS^-,\ K_{K_1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$ $HS^- + H_2O \longleftrightarrow H_3O^+ + S^{2-},\ K_{K_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$			
	$H_2S + 2H_2O \leftrightarrows 2H_3O^+ + S^{2-},\qquad K_к = K_{к1} \cdot K_{к2} = 11{,}6 \cdot 10^{-21}$			
C_o, моль/л	0,1		1	–
[ ], моль/л	$0{,}1 - x$		$1 + x$	x

Так как $x << 0{,}1$, то

$$K_K = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \approx \frac{1^2 \cdot x}{0{,}1} \approx 11{,}6 \cdot 10^{-21}$$

и $x = 1{,}16 \cdot 10^{-21}$, а значит $[S^{-2}] = 1{,}16 \cdot 10^{-21}$ моль/л.

Определим, какие сульфиды выпадают в осадок. Произведение $C(Me^{2+}) \cdot C(S^{2-}) = 0{,}001 \cdot 1{,}16 \cdot 10^{-21}$ одинаково для всех ионов. Его необходимо сравнить с $ПР(MeS)$

$$ПР(ZnS) = 10^{-23} > 1{,}16 \cdot 10^{-24},$$

$$ПР(CdS) = 10^{-25} < 1{,}16 \cdot 10^{-24},$$

$$ПР(HgS) = 10^{-54} << 1{,}16 \cdot 10^{-24}.$$

Из проведенного сравнения видно, что первым осаждается *HgS*. При этом концентрация ионов S^{2-} резко уменьшится и *CdS* не образуется.

Если после удаления ионов Hg^{2+} в виде осадка *HgS* раствор разбавить в 10 раз и снова насытить H_2S до $C(H_2S) = 0{,}1$ моль/л, то в образовавшемся растворе концентрация $[H_3O^+]$ уменьшится в 10 раз и тогда

$$K_K = \frac{([H_3O^+]')^2[S^{2-}]'}{[H_2S]} \approx \frac{0{,}1^2 \cdot x_1}{0{,}1} \approx 11{,}6 \cdot 10^{-21}$$

Отсюда $x_1 = 1{,}16 \cdot 10^{-19}$, т.е. $[S^{2-}]' \approx 1{,}16 \cdot 10^{-19}$ моль/л

В десять раз уменьшится и концентрация катионов

$$C(Zn^{2+}) = 10^{-4} \text{ моль/л},\ C(Cd^{2+}) = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Сравним произведения концентраций $C(Me^{2+}) \cdot C(S^{2-}) = 1{,}16 \cdot 10^{-23}$ со значением произведений растворимости

$$ПР(ZnS) = 10^{-23} < 1{,}16 \cdot 10^{-23},\ ПР(CdS) = 10^{-25} < 1{,}16 \cdot 10^{-23}$$

Осаждаться будет *CdS*, т.к. $C(Me^{2+}) \cdot C(S^{2-})$ для *CdS* больше его *ПР* в 116 раз, а для *ZnS* только в 1,16 раз.

Пример 20.

При изучении химических свойств молибдата аммония 50 *см*^{3} 0,1 *М его подкисленного HCl раствора разделили на две равные порции. В первую добавили ртуть и концентрированную соляную кислоту, а во вторую – амальгаму цинка и разбавленную соляную кислоту. В первом случае после фильтрования и разбавления раствора потребовалось* 26,05 *см*^{3} 0,1 *н раствора сульфата церия (*IV*), чтобы окислить продукт восстановления до первоначального состояния, а во втором –* 78,15 *см*^{3} *такого же раствора* $Ce(SO_4)_2$*. Определите глубину восстановления* $(NH_4)_2MoO_4$ *и изменение окраски в ходе этих опытов. Напишите уравнения реакций.*

Известно, что в кислых растворах при $C_{H_3O^+} \approx 1$ моль/л соединения молибдена (VI) и вольфрама (VI) существуют в виде ионов MoO_2^{2+} и WO_2^{2+}

$$MoO_4^{2-} + 4H_3O^+ = MoO_2^{2+} + 6H_2O$$

$$WO_4^{2-} + 4H_3O^+ = WO_2^{2+} + 6H_2O.$$

Поэтому в окислительно-восстановительных реакциях будет участвовать катион MoO_2^{2+}, а не ион MoO_4^{2-}.

Восстановление молибдена (VI) может протекать в следующей последовательности

$$Mo^{+6} \xrightarrow{+1\bar{e}} Mo^{+5} \xrightarrow{+1\bar{e}} Mo^{+4} \xrightarrow{+1\bar{e}} Mo^{+3} \xrightarrow{+3\bar{e}} Mo$$

Окисление продуктов восстановления сульфатом церия (IV) происходит в обратном порядке, при этом церий (IV) будет восстанавливаться до церия (III)

$$Ce^{4+} + 1\bar{e} = Ce^{3+},\ \varphi^{\circ}_{298} = +1{,}44 \text{ В}$$

В первой части опыта на окисление Mo^{+x}, где ($^{+x}$) – степень окисления молибдена в продукте восстановления MoO_2^{2+} ртутью, израсходова-

лось 26,05 см^3 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$. Химическое количество вещества Mo^{+x} равно химическому количеству вещества Mo^{+6} в 25 см^3 0,1 М раствора молибдена аммония, т.е. $n(Mo^{+x}) = n(Mo^{+6}) = 0,025 \cdot 0,1 = 0,0025$ моль. Обозначим количество электронов, отданных Mo^{+x} при переходе в Mo^{+6}, буквой z (эквивалентное число для Mo^{+x})

$$Mo^{+x} - z\bar{e} = Mo^{+6}$$

Тогда химическое количество вещества эквивалентов Mo^{+x} будет 0,0025 z (моль) и равно в соответствии с законом эквивалентов химическому количеству вещества эквивалентов Ce^{+4} в 26,05 см^3 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$

$$0,0025 \cdot z = 0,02605 \cdot 0,1$$

Отсюда

$$z = \frac{0,002605}{0,0025} = 1,042 \approx 1$$

Это значит, что $x = 6 - 1 = 5$.

Таким образом, процесс восстановления MoO_2^{2+} ртутью в кислом растворе приводит к образованию соединения молибдена (V)

$$\underset{\textit{бесцветный}}{2MoO_2^{2+}} + 2Hg + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow \underset{\textit{красно-коричневый}}{2MoO^{3+}} + Hg_2Cl_2 + 2H_2O$$

или

$$2\overset{+6}{Mo}O_2Cl_2 + 2Hg + 4HCl \rightarrow 2\overset{+5}{Mo}OCl_3 + Hg_2Cl_2 + 2H_2O\,.$$

Окислению продукта восстановления сульфатом церия (IV) соответствует уравнение реакции

$$MoO^{3+} + Ce^{4+} + H_2O \rightarrow MoO_2^{2+} + Ce^{3+} + 2H^+$$

или

$$2MoOCl_3 + 2Ce(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow 2MoO_2Cl_2 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Аналогично определяется z по результатам второго опыта, учитывая, что на окисление продукта восстановления израсходовано 78,15 см^3 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$

$$0,0025 \cdot z = 0,07815 \cdot 0,1$$

или

$$z = \frac{0,07815 \cdot 0,1}{0,0025} = 3,126 \approx 3$$

Значит, во втором случае $x = 6 - 3 = 3$ и процесс восстановления MoO_2^{2+} в кислой среде цинком описывается уравнением реакции

$$\underset{\textit{бесцветный}}{2MoO_2^{2+}} + 3Zn + 8H^+ \rightarrow \underset{\textit{зеленый}}{2Mo^{3+}} + 3Zn^{2+} + 4H_2O \quad \text{или}$$

$$2MoO_2Cl_2 + 6Ce(SO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow 2MoO_2Cl_2 + 3Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 + 2HCl$$

Окислению продукта восстановления сульфатом церия (IV) соответствует уравнение реакции

$$Mo^{3+} + 3Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow MoO_2^{2+} + 3Ce^{3+} + 4H^+$$

или

$$2MoCl_3 + 6Ce(SO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow 2MoO_2Cl_2 + 3Ce_2(SO_4)_3 + 3H_2SO_4 + 2HCl$$

Проведенный эксперимент показал возможность регулирования глубины восстановления вещества подбором восстановителей; использование в качестве восстановителя ртути позволяет в кислой среде получить соединение молибдена (V), а при использовании цинка – соединение молибдена (III).

Пример 21.

Существует ли опасность образования высокотоксичной синильной кислоты при подкислении растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ *и* $K_3[Co(CN)_6]$?

Для получения ответа на поставленный вопрос необходимо рассмотреть процессы, протекающие в индивидуальных растворах $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Co(CN)_6]$ в отсутствии сильной кислоты и при ее появлении в этих растворах, и рассчитать соответствующие константы равновесия

$$\begin{array}{rl} 1 & [Fe(CN)_6]^{3-} \longleftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-,\ K_{нест} = 10^{-31} \\ + & \\ 6 & H_3O^+ + CN^- \longleftrightarrow HCN + H_2O,\ \dfrac{1}{K_K} = \dfrac{1}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} \\ \hline & [Fe(CN)_6]^{3-} + 6H_3O^+ \longleftrightarrow Fe^{3+} + 6HCN + 6H_2O, \end{array}$$

$$K_1 = K_{нест} \cdot \left(\frac{1}{K_K}\right)^6 = 10^{-31} \cdot \left(\frac{1}{6{,}2 \cdot 10^{-10}}\right)^6 = 1{,}76 \cdot 10^{24}$$

$$
\begin{array}{cl}
1 & [Co(CN)_6]^{3-} \longleftrightarrow Co^{3+} + 6CN^-,\ K_{нест} = 10^{-64} \\
+ & \\
6 & H_3O^+ + CN^- \longleftrightarrow HCN + H_2O,\ \dfrac{1}{K_K} = \dfrac{1}{6{,}2 \cdot 10^{-10}} \\
\hline
 & [Co(CN)_6]^{3-} + 6H_3O \longleftrightarrow CO^{3+} + 6H_2O,\ K_2
\end{array}
$$

$$K_2 = K_{нест} \cdot \left(\frac{1}{K_k}\right)^6 = 10^{-64} \cdot \left(\frac{1}{6{,}2 \cdot 10^{-10}}\right)^6 = 1{,}76 \cdot 10^{-9}$$

Так как $K_1 = 1{,}76 \cdot 10^{24} >> 1$, то даже при незначительном подкислении раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ синильная кислота будет образовываться. При подкислении раствора $K_3[Co(CN)_6]$ в стандартных условиях HCN образовываться не будет, потому что $K_2 = 1{,}76 \cdot 10^{-9} << 1$. Это вытекает из формулы, связывающей константу равновесия и изменение энергии Гельмгольца

$$\Delta_r A^\circ_{298} = -RT \ln K_c$$

Если $K_c > 1$, то $\Delta_r A^\circ_{298} < 0$ и, наоборот, если $K_c < 1$, то $\Delta_r A^\circ_{298} > 0$.

Пример 22.

Можно ли получить $BaCO_3$ из $BaSO_4$?

Реакция перехода сульфата бария в карбонат бария

$$BaSO_{4(т)} + CO_3^{2-} \longleftrightarrow BaCO_{3(т)} + SO_4^{2-}$$

характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{ПР(BaSO_4)}{ПР(BaCO_3)} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-10}}{5{,}1 \cdot 10^{-9}} = 2{,}16 \cdot 10^{-2}$$

Так как $K = 2{,}16 \cdot 10^{-2} < 1$, эта реакция в стандартных условиях не может протекать. Определим, возможно ли проведение этой реакции в условиях избытка ионов CO_3^{2-}.

Изменение энергии Гельмгольца для данной реакции при температуре T и активностях $a_{CO_3^{2-}}$ и $a_{SO_4^{2-}}$ определяется формулой

$$\Delta_r A_T = -RT\ln K_c + RT\ln\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}}$$

Обозначим отношение активностей буквой $П$

$$П = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{CO_3^{2-}}}$$

Тогда $\Delta_r A_T = -RT\ln K_c + RT\ln П$ и реакция будет протекать слева направо, если $\Delta_r A_T < 0$ т.е $-RT\ln K_c + RT\ln П < 0$ или $RT\ln\frac{П}{K_c} < 0$.

Это неравенство справедливо только при $K_c > П$, и тогда, если заменить активности на концентрации,

$$2.16\cdot10^{-2} > C_{SO_4^{2-}} \Big/ C_{CO_3^{2-}} \quad \text{или} \quad C_{CO_3^{2-}} \Big/ C_{SO_4^{2-}} > 46{,}5$$

Таким образом, расчет показывает, что сульфат бария можно перевести в карбонат бария при 50-кратном избытке карбонат-ионов по отношению к сульфат-иону.

Пример 23.

Можно ли растворить оксалат кальция: а) в HCl; б) в CH_3COOH?

Запишем ионно-молекулярные уравнения реакций растворения CaC_2O_4 в HCl и CH_3COOH

а) $CaC_2O_{4(m)} + 2H_3O^+ = Ca^{2+} + H_2C_2O_4 + 2H_2O$

б) $CaC_2O_{4(m)} + 2CH_3COOH = Ca^{2+} + H_2C_2O_4 + 2CH_3COO^-$

Константы равновесия для этих реакций равны

а) $K_1 = \frac{ПР(CaC_2O_4)}{K_{K_1}(H_2C_2O_4)\cdot K_{K_2}(H_2C_2O_4)} = \frac{2{,}3\cdot10^{-9}}{5{,}6\cdot10^{-2}\cdot5{,}4\cdot10^{-5}} = 7{,}6\cdot10^{-4}$

б) $K_2 = \frac{ПР(CaC_2O_4)K_к^2(CH_3COOH)}{K_{K1}(H_2C_2O_4)\cdot K_{K2}(H_2C_2O_4)} = \frac{2{,}3\cdot10^{-9}\cdot(1{,}74\cdot10^{-5})^2}{5{,}6\cdot10^{-2}\cdot5{,}4\cdot10^{-5}} = 2{,}3\cdot10^{-13}$

Так как константы K_1 и K_2 меньше единицы, то обе реакции в стандартных условиях не должны идти. Рассчитываем избыток кислоты, при котором эти реакции возможны. Допустим, что необходимо растворить 1,28 г оксалата кальция в 1 л раствора. Это соответствует 0,01 моль CaC_2O_4. В результате реакций *а* и *б* образуются сильные электролиты – соли $CaCl_2$ (в реакции *а*) и $Ca(CH_3COO)_2$ (в реакции *б*). Их концентрация равна 0,01 моль/л и они будут создавать ионную силу, равную

$$I_c = 0{,}5\,(C_{Ca^{2+}} \cdot (2)^2 + C_{A^-}\,(-1)^2) = 0{,}5\,(0{,}01 \cdot 4 + 0{,}02 \cdot 1) = 0{,}03$$

Концентрации $H_2C_2O_4$ и CH_3COO^- в полученных растворах при полном растворении CaC_2O_4 равны согласно уравнениям реакций соответственно 0,01 и 0,02 моль/л.

Рассчитаем коэффициенты активности ионов Ca^{2+}, CH_3COO^-, H_3O^+ при ионной силе 0,03

$$lg\, y_{Ca^{2+}} = -\frac{0{,}5 \cdot 2^2\sqrt{0{,}03}}{1+\sqrt{0{,}03}} = -\frac{0{,}3464}{1{,}1732} = -0{,}2953$$

$$y_{Ca^{2+}} = 0{,}507$$

$$lg\, y_{H_3O^+} = -\frac{0{,}5 \cdot (1)^2\sqrt{0{,}03}}{1+\sqrt{0{,}03}} = -0{,}0738$$

$$y_{H_3O^+} = y_{CH_3COO^-} = 0{,}844$$

Коэффициенты активности недиссоциированных $H_2C_2O_4$ и CH_3COOH близки к единице, поэтому в расчетах вместо активностей используем их концентрации.

Составим так же, как и в примере 22, неравенства $K_1 > П_1$ и $K_2 > П_2$

а) $$K_1 > \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{H_2C_2O_4}}{(a_{H_3O^+})^2} \approx \frac{y_{Ca^{2+}} C_{Ca^{2+}} \cdot C_{H_2C_2O_4}}{(a_{H_3O^+})^2}$$

$$7{,}6 \cdot 10^{-4} > \frac{0{,}507 \cdot 0{,}01 \cdot 0{,}01}{(a_{H_3O^+})^2}$$

Отсюда $$(a_{H_3O^+})^2 > \sqrt{\frac{0{,}507 \cdot 0{,}01 \cdot 0{,}01}{7{,}6 \cdot 10^{-4}}} = 0{,}258 \text{ моль/л}$$

Учитывая, что $a_{H_3O}{}^{+} = y_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$, получаем

$$C_{H_3O^+} = \frac{a_{H_3O^+}}{y_{H_3O^+}} = \frac{0,258}{0,844} = 0,306 \text{ моль/л}$$

А так как $C_{H_3O^+} = C_{HCl}$, то можно утверждать, что оксалат кальция должен растворяться при концентрации соляной кислоты несколько большей, чем 0,3 М.

б)

$$K_2 > \frac{a_{Ca^2} \cdot a_{H_2C_2O_4} (a_{CH_3COO^-})^2}{(a_{CH_3COOH})^2} \approx$$

$$\approx \frac{y_{Ca^{2+}} \cdot C_{Ca^{2+}} \cdot C_{H_2C_2O_4} \cdot (y_{CH_3COO^-} \cdot C_{CH_3COO^-})^2}{(C_{CH_3COOH})^2};$$

$$2,3 \cdot 10^{-13} > \frac{0,507 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot (0,844 \cdot 0,02)^2}{(C_{CH_3COOH})^2}$$

$$C_{CH_3COOH} > \sqrt{\frac{0,507 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot (0,844 \cdot 0,02)^2}{2,3 \cdot 10^{-13}}} = 250 \text{ моль/л}$$

Проведенный расчет показывает, что CaC_2O_4 может растворяться в уксусной кислоте только при С > 250 моль/л. Такую концентрацию уксусной кислоты невозможно создать, так как максимально возможная концентрация 100 %-ной кислоты составляет около 18 моль/л. Поэтому оксалат кальция в уксусной кислоте не растворяется.

Пример 24.

Можно ли получить $MnCl_4$ в результате взаимодействия:

1) металлического марганца с соляной кислотой;

2) металлического марганца с хлором;

3) MnO_2 с $HCl_{(конц.)}$ при нагревании;

4) металлического марганца со смесью $HCl_{(конц.)}$ и $HNO_{3(конц.)}$;

5) $MnCl_2$ со смесью HCl и $KClO_3$;

6) $K_2[MnCl_6]$ с водой;

7) MnO_2 с $HCl_{(г)}$ в эфире?

Выполнение данного задания требует знания химических свойств всех предложенных веществ, и в первую очередь это касается $MnCl_4$. Известно, что с повышением степени окисления марганца устойчивость его галогенидов резко уменьшается. Если $MnCl_2$ устойчив в обычных условиях, то $MnCl_4$ разлагается при комнатной температуре. При понижении температуры его устойчивость повышается. Кроме этого в водном растворе $MnCl_4$ гидролизуется с образованием MnO_2; более устойчиво комплексное соединение $K_2[MnCl_6]$, но в водной среде оно также подвергается гидролизу с образованием MnO_2.

Запишем уравнения предложенных в задании реакций:

1) $Mn + 2HCl_{(р\text{-}р)} = MnCl_2 + H_2$
2) $Mn + Cl_2 = MnCl_2$
3) $MnO_2 + 4HCl_{(конц.)} = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$
4) $3Mn + 6HCl_{(конц)} + 2HNO_{3(конц)} = 3MnCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$
5) $MnCl_2 + HCl + KClO_3 \neq$ не идет
6) $K_2[MnCl_6] + 2H_2O = 2KCl + MnO_2\downarrow + 4HCl$
7) $MnO_{2(тв.)} + 4HCl_{(газ)} \xrightarrow{эфир} MnCl_4 + 2H_2O$

Таким образом, для получения $MnCl_4$ можно использовать только последнюю реакцию, при этом необходимо контролировать температуру, чтобы избежать разложения $MnCl_4$. Образующаяся в этой реакции вода растворяется в эфире и не создает условий для гидролиза хлорида марганца (IV).

Пример 25.

Предложите реально осуществимые реакции, с помощью которых можно произвести следующие превращения:

$$NH_4VO_3 \longrightarrow VOCl_2 \longrightarrow VO(OH)_2 \begin{array}{l} \nearrow VOSO_4 \searrow \\ \searrow Na_2V_4O_9 \nearrow \end{array} V_2(SO_4)_3 \longrightarrow VSO_4$$

Предложенную в задании схему превращений соединений ванадия можно реализовать с помощью следующих реакций:

1) $2NH_4VO_3 + 8HCl_{(конц)} = 2VOCl_2 + 2NH_4Cl + 4H_2O + Cl_2$

$$\begin{array}{rl} 2 & VO_3^- + 4H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 2H_2O \\ + \\ 1 & 2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2 \\ \hline & 2VO_3^- + 8H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2VO^{2+} + Cl_2 + 4H_2O \end{array}$$

В результате этой реакции бесцветный раствор NH_4VO_3 окрасится в синий цвет (VO^{2+}).

2) $VOCl_2 + 2NaOH = VO(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

$VO^{2+} + 2OH^- = VO(OH)_2\downarrow$

В результате этой реакции образуется осадок розового цвета – $VO(OH)_2$.

3) $VO(OH)_2 + H_2SO_4 = VOSO_4 + 2H_2O$

В данной реакции осадок растворяется и снова образуется раствор синего цвета (VO^{2+})

$VO(OH)_2 + 2H^+ = VO^{2+} + 2H_2O$

4) $4VO(OH)_2 + 2NaOH = Na_2V_4O_9 + 5H_2O$

$4VO(OH)_2 + 2OH^- \xrightarrow{t} V_4O_9^{2-} + 5H_2O$

Розовый осадок растворяется в щелочи с образованием желтого раствора ($V_4O_9^{2-}$)

5) $2VOSO_4 + Zn + 2H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + 2H_2O$

$$\begin{array}{l|l} 1 & 2VO^{2+} + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2V^{3+} + 2H_2O \\ 1 & Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+} \\ \hline & 2VO^{2+} + Zn + 4H^+ \rightarrow 2V^{3+} + Zn^{2+} + 2H_2O \end{array}$$

В результате этой реакции синий раствор стал зеленым (V^{3+})

6) $Na_2V_4O_9 + 9H_2SO_4 + 2Zn \rightarrow 2V_2(SO_4)_3 + ZnSO_4 + Na_2SO_4 + 9H_2O$

$$\begin{array}{l|l} 1 & V_4O_9^{2-} + 18H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 4V^{3+} + 9H_2O \\ 2 & Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+} \\ \hline & V_4O_9^{2-} + 18H^+ + 2Zn \rightarrow 4V^{3+} + 2Zn^{2+} + 9H_2O \end{array}$$

Желтый раствор в процессе реакции становится зеленым (V^{3+}).

7) $2V_2(SO_4)_3 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 4VSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4$

Катод: $V^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow V^{2+}$
Анод: $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$

При электролизе водного раствора $V_2(SO_4)_3$ цвет раствора в прикатодной области изменяется с зеленого на фиолетовый (V^{2+}).

Приведенные примеры не могут охватить громадное число возможных вариантов вопросов и задач в неорганической химии. Поэтому их главная задача – помочь студенту выработать умение пользоваться уже приобретенными и новыми знаниями, справочными данными, сопоставлять факты, искать причинно-следственные связи, выбирать из нескольких вариантов ответов наиболее вероятный, обосновывать свое решение. Необходимо помнить, что готовые ответы не так часто можно найти в учебниках и даже в монографиях.

Для контроля знаний студентов могут использоваться программированные вопросы. В таких тестовых заданиях для каждого вопроса приводится несколько ответов, из которых следует выбрать один правильный.

В качестве примера приведем тестовые задания по некоторым темам.

I. Тестовые задания по теме «s-Элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева»

1. В ряду щелочных металлов от лития к францию:
1) энергия ионизации увеличивается, радиус уменьшается;
2) энергия ионизации уменьшается, радиус увеличивается;
3) энергия ионизации уменьшается, радиус уменьшается;
4) энергия ионизации увеличивается, радиус увеличивается.

2. В ряду s-элементов II группы ПСМ от бериллия к барию:
1) энергия ионизации увеличивается, радиус уменьшается;
2) энергия ионизации увеличивается, радиус увеличивается;
3) энергия ионизации уменьшается, радиус увеличивается;
4) энергия ионизации увеличивается, радиус увеличивается.

3. Какие из элементов проявляют наибольшую тенденцию к образованию ковалентных связей:
1) Li и Mg; 2) K и Ca; 3) Be и Li; 4) Cs и Sr.

4. Для каких элементов наиболее устойчива двухатомная молекула $Э_2$:
1) Na и Mg; 2) Li и Be; 3) Sr и Rb; 4) Ca и Cs.

5. Какие молекулы имеют наиболее ковалентный характер связи:
1) Li_2 и LiCl;2) Be_2 и $BeCl_2$; 3) NaH и CaH_2; 4) RbCl и $SrCl_2$.

6. Какой из перечисленных элементов может реагировать с азотом при наиболее низкой температуре:
1) барий; 2) франций; 3) магний; 4) литий.

7. Какой из щелочных металлов взаимодействует с водой со взрывом:
1) литий; 2) натрий; 3) калий; 4) цезий.

8. Какое соединение образуется при взаимодействии калия с озоном:
1) K_2O; 2) KO_2; 3) KO_3; 4) K_2O_2.

9. Наиболее высокую температуру плавления имеет:
1) Li; 2) Be; 3) Ba; 4) Rb.

10. Со щелочью может взаимодействовать:
1) Li; 2) Cs; 3) Sr; 4) Be.

11. При электролизе водного раствора $BeCl_2$ на электродах образуются:
1) водород и хлор; 2) бериллий и хлор;
3) бериллий и кислород; 4) водород и кислород.

12. При электролизе водного раствора Rb_2SO_4 на электродах образуются:
1) водород и SO_2; 2) рубидий и кислород;
3) водород и кислород; 4) рубидий и SO_2.

13. При взаимодействии амальгамы натрия с водным раствором NH_4Cl образуются:
1) Cl_2 и NaOH; 2) Cl_2 и H_2;
3) H_2 и NH_3; 4) NaCl и O_2.

14. Какая реакция может быть использована для получения Na_2O:
1) $Na + O_2 \xrightarrow{t}$; 2) $Na_2O_2 + Na \xrightarrow{t}$;
3) $NaNO_3 \xrightarrow{t}$; 4) $NaHCO_3 \xrightarrow{t}$.

15. Какая реакция используется в промышленности для получения Na_2CO_3:

1) $Na_2SO_4 + C + CaCO_3 \xrightarrow{t}$; 2) $Na_2O + CO_2 \rightarrow$;

3) $NaOH + CO_2 + H_2O \rightarrow$; 4) $NaHCO_3 \xrightarrow{t}$.

16. Какое вещество, взятое в избытке, осаждает из растворов солей бериллия плохо растворимое соединение:

1) NaOH; 2) NH_3; 3) Na_2CO_3; 4) $(NH)_4CO_3$.

17. Какого состава осадок образуется при сливании растворов:
а) Na_2CO_3 и $BeCl_2$; б) Na_2CO_3 и $Mg\ Cl_2$:

1) $Э(OH)_2$; 2) $(ЭOH)_2CO_3$; 3) $ЭCO_3$; 4) $Э(HCO_3)_2$.

18. Для смещения равновесия реакции $MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ влево необходимо добавить:

1) NH_3; 2) H_2O; 3) NH_4NO_3; 4) KCl.

19. В чем растворяется $CaCO_3$:

1) $H_2O + NaOH$; 2) $H_2O + NH_3$;

3) $H_2O + CO_2$; 4) $H_2O + SiO_2$.

20. С помощью, какой реакции можно перевести $BaSO_4$ в соединение, растворимое в воде:

1) $BaSO_4 + HCl_{(р\text{-}р)} \rightarrow$; 2) $BaSO_4 + C \xrightarrow{t}$;

3) $BaSO_4 + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow$; 4) $BaSO_4 + CO_2 \rightarrow$.

II. Тестовые задания по теме «Галогены»

1. Какова конфигурация валентных электронов в атомах галогенов:

1) $(n-1)d^5ns^2$; 2) ns^2p^5; 3) ns^2p^6; 4) ns^2nd^5.

2. Какие степени окисления проявляет хлор в наиболее устойчивых соединениях:

1) –1, +1, +4, +7; 2) –1, +2, +3, +5;

3)–1, +3, +5, +7; 4) –1, +2, +4, +6.

3. Какую степень окисления проявляет иод в наиболее устойчивых кислородных соединениях:

1) +5; 2) +7; 3) +1; 4) +3.

4. С помощью какой реакции можно получить хлор:

1) $MnO + HCl_{(конц.)} \rightarrow$; 2) $Mn_2O_3 + HCl_{(конц.)} \rightarrow$;

3) $MnO_2 + HCl_{(конц.)} \rightarrow$; 4) $NaCl + Br_2 \rightarrow$.

5. Какие вещества можно использовать для осушения хлора:
1) NaOH; 2) CaO; 3) $CaCl_2$; 4) CH_4.

6. Растворы каких веществ можно использовать для поглощения хлора:
1) NaCl; 2) HCl; 3) H_2SO_4; 4) $Ca(OH)_2$.

7. В результате какой реакции можно получить свободный бром:
1) $KBr_{(р\text{-}р)} + F_2 \rightarrow$; 2) $KBr_{(р\text{-}р)} + I_2 \rightarrow$;
3) $KBr_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$; 4) $HBrO_{3(р\text{-}р)} + Cl_2 \rightarrow$.

8. С помощью какой реакции получают бром в лаборатории:
1) $KBr_{(тв.)} + H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow$; 2) $KBr_{(р\text{-}р)} + Cl_2 \rightarrow$;
3) $HBrO_{3(р\text{-}р)} + I_2 \rightarrow$; 4) $KBr_{(р\text{-}р)} + F_2 \rightarrow$.

9. Иод можно получить, используя реакцию:
1) $KI_{(р\text{-}р)} + Cl_2 \rightarrow$; 2) $HIO_{3(р\text{-}р)} + F_2 \rightarrow$;
3) $KIO_3 + KF + H_2SO_4 \rightarrow$; 3) $KI + Na \rightarrow$.

10. С помощью какой реакции получают иод в лаборатории:
1) $KI_{(р\text{-}р)} + Cl_2 \rightarrow$; 2) $KI_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$;
3) $KI_{(тв.)} + MnO_2 + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$; 4) $KIO_3 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$.

11. Атом какого из галогенов обладает наибольшим сродством к электрону:
1) фтора; 2) хлора; 3) брома; 4) иода.

12. Для какого галогена равновесие реакции $Г_2 + Г^- \longleftrightarrow Г_3^-$ наиболее смещено вправо:
1) фтор; 2) хлор; 3) бром; 4) иод.

13. Молекула какого галогена имеет наибольшую энергию диссоциации:
1) F_2; 2) Cl_2; 3) Br_2; 4) I_2.

14. В растворе какого из перечисленных веществ растворяется иод:
1) $HIO_{3(р\text{-}р)}$; 2) $H_5IO_{6(р\text{-}р)}$; 3) $KI_{(р\text{-}р)}$; 4) $H_2SO_{4(р\text{-}р)}$.

15. Какое вещество можно использовать для осушения хлористого водорода:
1) CaO; 2) KOH; 3) $CaCl_2$; 4) натронная известь.

16. Какую реакцию можно использовать для получения HBr:

1) $KBr_{(тв.)} + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$; 2) $Br_2 + KOH \rightarrow$;
3) $KBr_{(тв.)} + H_2SO_{4(разб.)} \rightarrow$; 4) $P_{(красн.)} + Br_2 + H_2O \rightarrow$.

17. Какой из галогеноводородов обладает наибольшей восстановительной способностью:
1) HF; 2) HCl; 3) HBr; 4) HI.

18. Для какого галогена равновесие реакции $Г_2 + H_2O \leftrightarrow HГ + HOГ$ наиболее смещено вправо:
1) фтор; 2) хлор; 3) бром; 4) иод.

19. Какие соединения образуются при насыщении хлором раствора KOH при 10 ºС и 60 ºС соответственно:
1) $KClO_2$ и KClO; 2) KClO и $KClO_3$;
3) $KClO_3$ и $KClO_4$; 4) KCl и $KClO_4$.

20. Как изменяются в ряду $HClO – HClO_2 – HClO_3 – HClO_4$ устойчивость, окислительная способность и сила кислоты соответственно:
1) повышается, понижается, повышается;
2) понижается, повышается, понижается;
3) понижается, понижается, повышается;
4) повышается, повышается, повышается.

21. Какая из кислот хлора (I) или брома (I), или иода (I) является наиболее сильной, наиболее устойчивой и наиболее сильным окислителем:
1) HClO; 2) HBrO; 3) HIO.

22. Какая кислота наиболее устойчива:
1) HIO; 2) HIO_2; 3) HIO_3; 4) HIO_4

Закончите уравнения и подсчитайте сумму коэффициентов в левой части:

23. $KMnO_4 + HCl_{конц} \rightarrow$
24. $CaOCl_2 + HCl_{конц} \rightarrow$
25. $Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow$
26. $I_2 + HNO_{3конц} \rightarrow$
27. $HIO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

28. $NaIO_3 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$

29. $KOH_{р-р} + Br_2 + Cl_2 \rightarrow$

30. $KClO_3 + H_2C_2O_{4конц} \rightarrow$

31. $KMnO_4 + KI + H_2SO_4 \rightarrow$

32. $I_2 + H_2S_{р-р} \rightarrow$

33. $Br_2 + NaOH + Na_2SO_4 \rightarrow$

34. $Br_2 + NaOH_{конц} \xrightarrow{t^\circ}$

35. $NaBrO_3 + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow$

III. Тестовые задания по теме «Семейство железа»

1. В виде какого соединения встречается в природе железо:

1) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 2) $K_4[Fe(CN)_6]$;

3) FeS_2; 4) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

2. У никеля на валентных d-орбиталях электронов по сравнению с железом:

1) больше на один; 2) меньше на один;

3) равное число; 4) больше на два.

3. Для железа и никеля наиболее устойчивыми степенями окисления являются соответственно:

1) +2 и +2; 2) +3 и + 2; 3) +3 и +3; 4) +2 и + 3.

4. Для каких элементов известны производные Э(VI):

1) железо; 2) кобальт;

3) никель; 4) железо, кобальт, никель.

5. Какие вещества образуются при взаимодействии железа с серной кислотой при комнатной температуре:

1. $Fe_2(SO_4)_3$ и SO_2; 2) $FeSO_4$ и H_2;

3) $FeSO_4$ и SO_2; 4) $Fe_2(SO_4)_3$ и H_2.

6. Какие вещества образуются при растворении железа в очень разбавленной азотной кислоте:

1) $Fe(NO_3)_3$ и NO; 2) $Fe(NO_3)_3$ и NH_4NO_3;

3) $Fe(NO_3)_2$ и N_2O; 4) $Fe(NO_3)_2$ и NH_4NO_3.

7. Какое соединение железа образуется при взаимодействии с соляной кислотой:

1) $FeCl_3$; 2) $Fe(ClO)_2$; 3) $FeCl_2$; 4) FeOCl.

8. Какую реакцию можно использовать для получения FeS:

1) $FeCl_2 + H_2S + H_2O \rightarrow$; 2) $FeCl_2 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$;

3) $FeCl_3 + H_2S + H_2O \rightarrow$; 4) $FeCl_3 + Na_2S + H_2O \rightarrow$.

9. Какую реакцию можно использовать для получения безводного $FeCl_2$:

1) $Fe + Cl_2 \xrightarrow{t}$; 2) $FeCl_3 + H_2 \xrightarrow{t}$;

3) $Fe_2O_3 + C + Cl_2 \xrightarrow{t}$; 4) $FeSO_4 + HCl_{(р\text{-}р)} \rightarrow$.

10. Какую реакцию можно использовать для получения безводного $FeCl_3$:

1) $Fe + Cl_2 \xrightarrow{t}$; 2) $FeCl_2 + H_2 \xrightarrow{t}$;

3) $Fe + HCl_{(газ)} \xrightarrow{t}$; 4) $Fe_2(SO_4)_3 + HCl_{(р\text{-}р)} \rightarrow$.

11. С помощью какого вещества можно обнаружить в растворе соли железа (II):

1) NH_4CNS; 2) $K_3[Fe(CN)_6]$; 3) $K_4[Fe(CN)_6]$; 4) NH_3.

12. В какой среде более устойчивы соединения железа(II):

1) нейтральной; 2) кислой; 3) щелочной; 4) слабощелочной.

13. Какое соединение железа (II) наиболее устойчиво по отношению к кислороду воздуха:

1) $Fe(OH)_2$; 2) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$;

3) $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; 4) $K_4[Fe(CN)_6]$.

14. Какое вещество следует добавить к раствору $FeCl_3$, чтобы усилить гидролиз:

1) HCl; 2) NaCl; 3) NH_4Cl; 4) $NaCH_3COO$.

15. Какое вещество образуется при действии избытка раствора аммиака на раствор $FeCl_3$:

1) $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$; 2) $Fe(OH)Cl_2$;

3) $Fe(OH)_3$; 4) $Fe(OH)_2Cl$.

16. Какие вещества образуются при пропускании H_2S в раствор $FeCl_3$:

1) $FeCl_2$ и S; 2) FeS и HCl;

3) Fe_2S_3 и HCl; 4) $Fe(HS)_3$ и HCl.

17. Какую реакцию можно использовать для получения ферритов:

1) $Fe_2O_3 + NaOH_{(разб.)} \rightarrow$;

2) $Fe_2O_3 + NaOH_{(тв.)} + NaNO_{3(тв.)} \xrightarrow{t}$;

3) $Fe_2O_3 + Na_2CO_{3(тв.)} \xrightarrow{t}$;

4) $Fe_2O_3 + Na_2CO_{3(р\text{-}р)} \xrightarrow{t}$.

18. Какую реакцию можно использовать для получения феррата калия:

1) $Fe_2O_3 + KNO_{3(тв.)} + KOH \xrightarrow{t}$;

2) $Fe_2O_3 + K_2SO_{4(тв.)} \xrightarrow{t}$;

3) $Fe(OH)_3 + KOH_{(конц.)} \xrightarrow{t}$;

4) $Fe_2O_3 + KNO_{2(тв.)} + KOH \xrightarrow{t}$.

19. Какие вещества образуются при взаимодействии феррата с разбавленной H_2SO_4:

1) $FeSO_4$ и O_2; 2) $Fe_2(SO_4)_3$ и O_2;

3) $FeSO_4$ и O_3; 4) $Fe_2(SO_4)_3$ и O_3;

20. Какая соль в растворе сильнее всего гидролизуется:

1) $FeCl_2$; 2) $NaFeO_2$; 3) $FeCl_3$; 4) $Fe_2(SO_4)_3$.

21. Какое комплексное соединение железа наиболее устойчиво:

1) $K_3[Fe(CN)_6]$; 2) $[Fe(NH_3)_6](SO_4)_3$;

3) $(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2]$; 4) $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$.

22. Какую реакцию можно использовать для получения $Ni(OH)_3$ и $Co(OH)_3$:

1) $ЭCl_2 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$; 2) $ЭCl_2 + O_2 + NaOH \rightarrow$;

3) $ЭCl_2 + NaOCl + NaOH \rightarrow$; 4) $ЭCl_2 + NaOH \rightarrow$.

23. Какое соединение наиболее устойчиво на воздухе:

1) $Fe(OH)_2$; 2) FeO; 3) $Co(OH)_2$; 4) $Ni(OH)_2$.

24. Какой состав имеют карбонилы железа и кобальта соответственно:

1) $Э(CO)_5$ и $Э(CO)_4$; 2) $Э(CO)_6$ и $Э_2(CO)_8$;

3) $Э(CO)_5$ и $Э_2(CO)_8$; 4) $Э(CO)_5$ и $Э(CO)_6$.

25. В результате каких реакций в растворе получаются соединения Э(III) для железа и никеля соответственно:

1) $Fe(OH)_3 + HCl \rightarrow$ и $Ni(OH)_3 + HCl \rightarrow$;

2) $FeCl_3 + KI \rightarrow$ и $Ni(OH)_2 + O_2 \rightarrow$;

3) $FeCl_3 + H_2S \rightarrow$ и $Ni(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$;

4) $Fe(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ и $Ni(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow$.

Напишите уравнения следующих реакций
и подсчитайте сумму коэффициентов в правой части уравнения:

26. $FeSO_4 + Br_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

27. $FeCl_3 + KI_{р-р} \rightarrow$

28. $K_2FeO_4 + H_2O \rightarrow$

29. $K_2FeO_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow$

30. $CoCl_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$

31. $CoSO_4 + +NaOCl + NaOH + H_2O \rightarrow$

32. $Co(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

33. $NiCl_2 + Br_2 + NaOH_{разб} \rightarrow$

34. $Ni(OH)_3 + HCl_{конц} \rightarrow$

35. $NiSO_4 + CaOCl_2 + NaOH + H_2O \rightarrow$

Широкий спектр различных вопросов, задач, уравнений реакций, тестов для самостоятельной работы можно найти в следующих учебных пособиях:

1. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Высш. шк., 1990.
2. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в вопросах / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова. – М.: Химия, 1991.
3. Свиридов, В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – Минск: Университетское, 1991.
4. Лидин, Р.А.. Задачи по общей и неорганической химии: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – М.: ВЛАДОС, 2004.
5. Лавут, Е.А. Перфокартный контроль знаний по неорганической химии / Е.А. Лавут, Г.П. Полуник. – М.: Изд-во Мос. ун-та, 1979.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

При изучении неорганической химии большое значение имеет лабораторный практикум. Правильно поставленный эксперимент позволяет проследить закономерности химических процессов, выявить влияние различных факторов на то или иное явление, запомнить свойства веществ, способствует формированию методологии химического мышления. В ходе лабораторных занятий вырабатываются навыки проведения химического эксперимента, организации рабочего места, сборки приборов, соблюдения правил техники безопасности, проведения синтеза неорганических соединений.

Лабораторная работа включает качественные (обычно пробирочные) опыты, с помощью которых изучаются наиболее характерные химические и физические свойства веществ, и эксперименты – синтезы соединений или химический анализ каких-либо объектов, например, определение жесткости воды.

Перечень опытов в каждой работе определяется техническими возможностями учебной лаборатории (наличие оборудования, химической посуды, химических реактивов и т.д.). Выполнение неорганических синтезов способствует более глубокому усвоению неорганической химии, позволяет привить студентам навыки самостоятельной работы в химической лаборатории.

При работе в химической лаборатории необходимо знать и соблюдать следующие правила:

1. Перед приходом на занятия необходимо изучить рассматриваемую тему по конспекту лекций, учебнику, методическому руководству.

2. Перед проведением опыта следует прочитать соответствующее описание, подготовить все, что требуется для проведения опыта, выяснить все непонятные вопросы у преподавателя.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности, указанные в специальной инструкции по технике безопасности и в описании опыта.

4. Рабочее место содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами. Перед уходом из лаборатории привести рабочее место в порядок.

5. Методические руководства и книги во время проведения опытов следует оберегать от попадания на них воды, химических реактивов и т.д.

6. Категорически запрещается ставить склянки с реактивом на книги, тетради и т. д.

7. При пользовании реактивами нужно придерживаться правил:

а) прежде чем брать реактив с полки, внимательно прочесть этикетку с названием реактива, вернуть затем реактив на то же место;

б) все склянки с растворами держать закрытыми и открывать их только на время употребления; закрывая склянки, не путать пробки, так как в этом случае реактивы загрязняются и становятся непригодными;

в) не уносить реактивы общего пользования на свои рабочие места;

г) сухие реактивы брать чистым шпателем, специальной ложечкой, чистой, сухой пробиркой;

д) если в руководстве не указано, какое количество вещества необходимо взять для проведения того или иного опыта, следует брать сухое вещество в количестве, закрывающем дно пробирки (тонким слоем), а раствор – не более 1/6 объема пробирки (обычно – несколько капель);

е) неизрасходованные реактивы ни в коем случае не высыпать или выливать обратно в те склянки, из которых они взяты;

ж) остатки растворов, содержащих серебро, ртуть, бром, иод, выливать в специальные банки, находящиеся в вытяжных шкафах.

8. Без разрешения преподавателя запрещается проводить какие-либо опыты, не предусмотренные в лабораторной работе.

Во избежание несчастных случаев при выполнении лабораторных работ по неорганической химии необходимо:

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами, а также упаривание кислот и кислых растворов проводить в вытяжном шкафу.

2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами проводить вдали от огня.

3. При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда помещать пробирку так, чтобы отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

4. Не наклонять лицо над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми веществами во избежание попадания брызг в лицо.

5. Нюхать какие бы то ни было вещества в лаборатории с осторожностью, не наклоняясь над пробиркой и не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы легким движением руки.

6. При работе с твердыми щелочами (измельчение крупных кусков в ступке, приготовление смесей для сплавления и т.д.) обязательно надевать защитные очки.

7. При разбавлении концентрированных кислот, особенно серной, выливать осторожно и небольшими порциями кислоту в воду, а не наоборот.

8. При проведении синтезов строго следовать прописи. Любые отклонения от прописи должны быть согласованы с преподавателем.

После окончания опыта все наблюдения и результаты необходимо занести в лабораторный журнал, заполняя следующую таблицу:

№ пп	Содержание опыта	Наблюдаемые эффекты и явления	Уравнения химических реакций. Выводы.
1	2	3	4

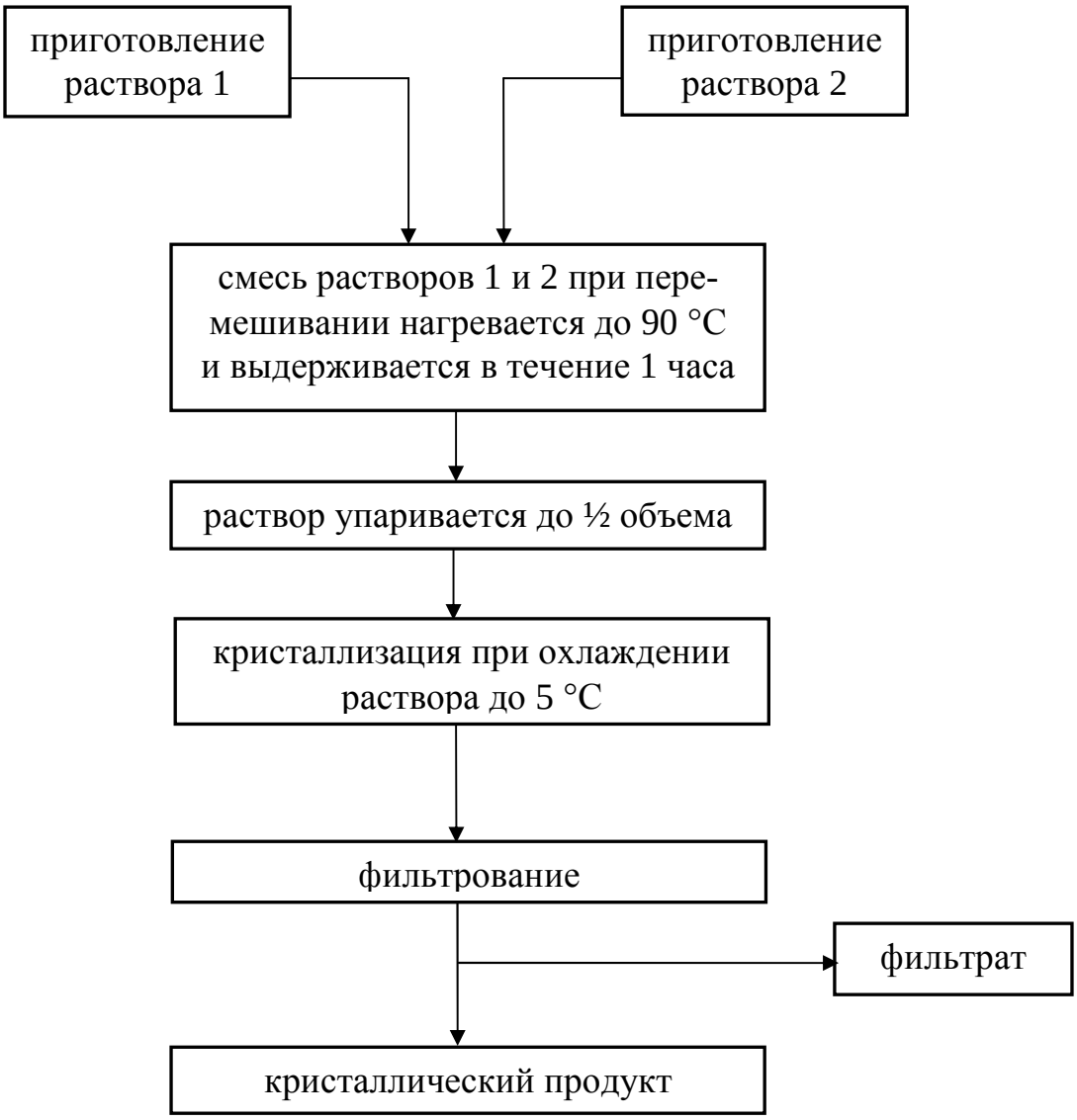
В графе «*Содержание опыта*» необходимо отразить ход опыта, т.е. последовательность выполняемых операций с указанием веществ и условий опыта.

В графе «*Наблюдаемые эффекты и явления*» необходимо отразить результаты наблюдения за ходом опыта – выпадение или растворение осадка, изменение цвета, выделение газа и т.д.

В графе «*Уравнения химических реакций. Выводы»* необходимо записать все реакции, протекающие в ходе опыта. При этом для окислительно-восстановительных реакций обязательно записываются процессы окисления и восстановления (если реакция протекает в растворе – используется электронно-ионный метод составления ОВР, а если в газовой или твердой фазе – метод электронного баланса). Для обменных реакций и реакций гидролиза солей обязательно записываются уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной формах. В выводах должен быть подведен итог наблюдений: достигнута ли поставленная цель, о чем свидетельствуют результаты опыта, что они доказывают и что опровергают, как они согласуются с теоретическими предсказаниями, выявлены ли какие- либо закономерности и т.д.

Перед выполнением синтеза студент обязан внимательно изучить пропись. При этом полезно схематически изобразить алгоритм проведения синтеза, отразив в нем каждую операцию (в качестве примера см. схему).

Составленная схема позволяет лучше понять предлагаемую в прописи последовательность операций.



Ход выполнения каждой операции студент должен тщательно продумать, подготовить реактивы, необходимую химическую посуду, произвести расчеты и обязательно показать их преподавателю. Необходимо помнить, что в химическом синтезе нет мелочей.

Успешность проведенного синтеза определяется качеством полученного продукта (его чистотой) и выходом. Поэтому в конце синтеза студент должен провести качественные реакции с продуктом синтеза и определить его выход по формуле

$$ВП = \frac{m_{практ}}{m_{теор}} \cdot 100\ \%,$$

где $ВП$ – выход продукта; $m_{практ}$ и $m_{теор}$ – практически полученная и теоретически рассчитанная масса вещества.

Лабораторная работа № 1

s-МЕТАЛЛЫ I И II ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

I. Изучение свойств s-металлов и их соединений

Опыт 1. Горение магния

Выполнение работы. В железной ложечке сжечь немного магния. Полученный продукт разделить на две части и поместить в две пробирки. В одну из них добавить дистиллированную воду и несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается? Во вторую пробирку прилить несколько капель 30 %-ного раствора щелочи. Ощущается ли появление запаха при этом? О присутствии какого вещества в продуктах сгорания магния свидетельствует этот запах? Какие реакции протекают при сгорании магния? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Опыт 2. Взаимодействие магния с водой

Выполнение работы. В три пробирки налить дистиллированной воды (~ 1 $см^3$). В первую пробирку добавить 5 – 7 капель раствора хлорида аммония. Вторую пробирку нагреть до кипения на горелке. Затем в каждую пробирку добавить по ½ микрошпателя порошка магния и встряхнуть. Что наблюдается? Как влияет на активность магния нагревание воды и прибавление хлорида аммония? Почему?

Внимание: вторую пробирку после прибавления магния можно дополнительно нагреть для усиления эффекта.

Опыт 3. Окрашивание пламени солями щелочных металлов

Выполнение работы. В штативе находятся пробирки с растворами солей щелочных металлов и погруженные в них нихромовые спиральки (в каждой пробирке своя спиралька, и их нельзя путать, так как будут испорчены растворы и опыт не получится!). Внести в пламя горелки по очереди каждую нихромовую спиральку и отметить цвет пламени.

Внимание: спиральки должны возвращаться только в свой раствор!

Объясните причину появления окраски пламени. Где используется это явление?

Опыт 4. Окрашивание пламени солями щелочно-земельных металлов

Выполнение работы. В штативе находятся пробирки с растворами солей щелочно-земельных металлов и погруженные в них нихромовые спиральки. Внести в пламя горелки по очереди каждую нихромовую спиральку и отметить цвет пламени.

Внимание: спиральки нельзя путать, после опыта они должны возвращаться только в свой раствор.

Объясните причину появления окраски пламени. Где используется это явление?

Опыт 5. Получение малорастворимых солей лития

Выполнение работы. На часовое стекло наносят капли насыщенного раствора хлорида или сульфата лития и прибавляют раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Аналогично проводят опыт с ортофосфатом натрия.

Опыт 6. Получение карбонатов и хроматов щелочно-земельных металлов и магния

а) *получение карбонатов кальция, стронция и бария*

Выполнение работы. Получить осадки карбонатов кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей (3 – 4 капли) с концентрированным раствором карбоната натрия.

б) *получение основного карбоната магния*

Выполнение работы. К раствору соли магния (3 – 4 капли) прибавляют концентрированный раствор карбоната натрия. Смесь встряхивают и слегка подогревают. Что наблюдается? Как получить карбонат магния? Напишите уравнение реакции.

в) *получение хроматов кальция, стронция и бария*

Выполнение работы. В три пробирки внести по 2 – 3 капли растворов солей: в первую – соли кальция, во вторую – стронция, в третью – бария. В каждую пробирку добавить по 3 – 4 капли раствора хромата калия. Что наблюдается? Отметить различную скорость образования осадков хроматов кальция и бария. Чем это объясняется? Как влияет концентрация исходных растворов на скорость образования осадков?

II. Эксперимент 1. Определение временной жесткости воды

Приборы и реактивы. Бюретки вместимостью 25 см^3. Пипетки вместимостью 100 и 50 см^3. Конические колбы вместимостью 250 см^3. Воронки для бюреток. Индикаторы: метиловый оранжевый. Растворы: хлороводородной кислоты (0,1 н, титрованный); вода для анализа.

Жесткость воды обусловлена содержанием в ней растворимых гидрокарбонатов, хлоридов и сульфатов кальция и магния. Различают временную и постоянную жесткость воды. Временная жесткость определяется содержанием в воде растворимых гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении воды гидрокарбонаты переходят в малорастворимые карбонаты

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{t} MgCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Таким образом, временная жесткость устраняется. Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Выражается жесткость воды в миллимоль (эквивалентных) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на 1 дм^3 воды. Вода с жесткостью менее 4 ммоль$_{экв}$/л называется мягкой, от 4 до 8 – средней и от 8 до 12 – жесткой.

Так как вода, содержащая гидрокарбонаты кальция и магния, имеет щелочную реакцию (почему?), определение карбонатной (временной) жесткости производится непосредственным титрованием воды хлороводородной кислотой в присутствии индикатора – метилового оранжевого.

Выполнение работы. Отмерить пипеткой указанный преподавателем объем исследуемой воды (25 см^3) и перенести ее в коническую колбу для титрования. Добавить 2 – 3 капли индикатора метилового оранжевого. В приготовленную заранее бюретку налить 0,1 н титрованный раствор хлороводородной кислоты. Установить уровень на нулевое деление и по каплям приливать хлороводородную кислоту в воду до изменения окраски раствора от желтой до оранжево-розовой. Определить объем израсходованной на титрование хлороводородной кислоты и записать его в таблицу. Титрование повторить еще дважды, каждый раз доливая в бюретку кислоту до нулевого деления и ополаскивая колбу перед титрованием водопроводной, а затем исследуемой водой.

№ титрования	Объем H_2O, см^3	Объем раствора HCl, пошедшего на титрование, см^3	Средний объем раствора HCl, см^3	Нормальность раствора HCl, моль$_{экв}$/дм^3

Временную (карбонатную) жесткость (в моль$_{экв}$/дм^3) рассчитывают по формуле

$$Жесткость\ временная = \frac{C(\frac{1}{z}HCl)\cdot V_{HCl}\cdot 1000}{V_{H_2O}},$$

где $C(\frac{1}{z}HCl)$ – молярная концентрация эквивалентов (нормальность) соляной кислоты, моль$_{экв}$/дм^3, V_{HCl} – объем раствора HCl, дм^3; V_{H_2O} – объем исследуемой воды, дм^3.

По результатам трех параллельных титрований определяют среднюю арифметическую величину временной жесткости воды.

Лабораторная работа № 2

БОР И АЛЮМИНИЙ

I. Изучение свойств бора и алюминия и их соединений

1.1. Бор

Опыт 1. Характерные реакции борной кислоты

а) *окрашивание пламени*

Выполнение работы. Накалить в пламени горелки нихромовую проволоку, отметить цвет пламени. Опустить накаленную проволоку в порошок борной кислоты и вновь внести в пламя (у края внешнего конуса). Какую окраску пламени дает борная кислота?

б) *получение и горение бороэтилового эфира*

Выполнение работы. В тигелек внести на кончике микрошпателя кристаллы $Na_2B_4O_7$, 2 – 3 капли концентрированной серной кислоты (плотность 1,84 кг/дм^3) и 5 – 6 капель этилового спирта. Размешать смесь стеклянной палочкой, поджечь выделяющийся борноэтиловый эфир $B(OC_2H_5)_3$. Отметить окраску пламени.

Запись данных опыта. Написать уравнения реакций: а) горения борноэтилового эфира; б) получения борноэтилового эфира взаимодействием этилового спирта и борной кислоты.

Концентрированная серная кислота связывает образующуюся воду и препятствует гидролизу эфира. Эту реакцию можно выполнить, заменив этиловый спирт трехатомным спиртом – глицерином – $C_3H_5(OH)_3$. В ушко чистой нихромовой проволоки взять несколько кристалликов борной кислоты, смочить ее каплей концентрированной серной кислоты и каплей глицерина. Внести в пламя горелки. Наблюдать интенсивно зеленое окрашивание пламени.

Опыт 2.

В пробирке в небольшом количестве воды (меньше 1 см^3) растворить несколько кристаллов $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и к полученному раствору добавить 1 – 2 капли фенолфталеина. Какие изменения наблюдаются? Почему? Напишите уравнения реакций, протекающих в растворе.

1.2. Алюминий

Опыт 3. Взаимодействие алюминия с кислотой и щелочами

а) *взаимодействие с 2 н растворами HCl и HNO_3.*

Выполнение работы. В две пробирки внести по 5 – 8 капель 2н растворов кислот – хлороводородной, азотной. В каждую пробирку опустить по маленькому кусочку алюминиевой фольги или гранулу алюминия. Во всех ли случаях протекает реакция при комнатной температуре? Нагреть пробирки над пламенем. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Какой газ выделяется при взаимодействии алюминия с разбавленной азотной кислотой? С разбавленной хлороводородной кислотой?

б) *взаимодействие с 2 н раствором HCl и концентрированной азотной кислотой*

Выполнение работы. В одну пробирку наливают ~1 $см^3$ 2 н раствора соляной кислоты, в другую – столько же 65 %-ной азотной кислоты (осторожно!). Отрезок алюминиевой проволоки длиной на 2 см больше пробирки опускают в первую пробирку и наблюдают выделение водорода. Держа пробирку над раковиной, извлекают из нее проволоку, промывают проточной холодной водой и погружают во вторую пробирку. Через 1 мин извлекают проволоку, промывают ее водой и помещают снова в первую пробирку (с 2 н *HCl*). Объясните, почему не наблюдается выделение водорода.

в) *взаимодействие с 2 н раствором щелочи*

Выполнение работы. Внести в пробирку полоску алюминиевой фольги и добавить 3 – 4 капли воды. Добавить в пробирку 5 – 8 капель 2 н раствора едкого натра. Отметить интенсивное выделение водорода. Сравните с результатами опыта 3 а. Почему алюминий не взаимодействует с водой? Что происходит при добавлении кислоты или щелочи на первом этапе? Какие реакции протекают на следующих этапах? Запишите все возможные реакции, которые происходят при погружении алюминия в раствор щелочи.

Объясните, почему даже при следах щелочи алюминий растворяется в воде, а в очень разбавленной кислоте – нет.

Опыт 4. *Гидроксид алюминия, его получение и свойства*

Выполнение работы. В две пробирки внести по 2 – 3 капли раствора соли алюминия и по 2 – 3 капли 2 н раствора едкого натра до образования осадка гидроксида алюминия. В одну пробирку к полученному осадку прибавить 3 – 5 капель 2 н раствора хлороводородной кислоты, в другую – столько же 2 н раствора едкого натра. Что происходит в обоих случаях?

Запись данных опыта. Сделать вывод о свойствах гидроксида алюминия. Написать уравнение реакций получения гидроксида алюминия и его взаимодействия с хлороводородной кислотой и едким натром, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный анион $[Al(OH)_6]^{3-}$. Указать названия полученных соединений алюминия, написать схему равновесия диссоциации гидроксида алюминия. Как изменяется концентрация ионов Al^{3+} и $[Al(OH)_6]^{3-}$ при добавлении кислоты? При добавлении щелочи?

Опыт 5. Гидролиз солей алюминия

Выполнение работы. Для опыта берут растворы $AlCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3$, помещают их в отдельные пробирки (по 5 – 8 капель). К каждому из растворов прибавляют по 1 – 2 капли лакмуса. Как изменилась окраска лакмуса? Почему?

Запись данных опыта. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза, протекающих преимущественно по первой ступени. Почему гидролиз солей не протекает до конца? Как можно уменьшить степень гидролиза соли?

II. Эксперимент 2. Получение борной кислоты

Борную кислоту получают по реакции тетрабората натрия с хлороводородной кислотой:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Эта реакция является обратимой. Чтобы сместить ее равновесие в сторону образования борной кислоты, реакцию проводят при охлаждении реакционной смеси (с понижением температуры растворимость борной кислоты уменьшается и увеличивается полнота ее осаждения). Для реакции используют концентрированную хлороводородную кислоту (с указанной плотностью).

Выполнение работы. В предварительно взвешенном химическом стакане емкостью 50 – 100 см^3 взвешивают 4 – 6 г буры (по указанию преподавателя), приливают 25 см^3 дистиллированной воды и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой и небольшом нагревании растворяют буру.

По уравнению реакции рассчитывают объем хлороводородной кислоты. Для полноты прохождения реакции необходимо взять 20 %-ный избыток кислоты.

Мерным цилиндром отмеряют требуемый объем хлороводородной кислоты, разбавляют ее в два раза дистиллированной водой и выливают в стакан с раствором буры. Все операции с концентрированной *HCl* проводят под тягой. Для более полного осаждения борной кислоты стакан с реакционной смесью помещают в кристаллизатор со льдом или снегом (~20 мин). Выпавший осадок отфильтровывают под вакуумом и промывают 10 $см^3$ ледяной дистиллированной воды (от избытка *NaCl* и *HCl*), затем 20 $см^3$ этилового спирта и 10 $см^3$ ацетона, сушат и взвешивают. Рассчитывают выход борной кислоты (в процентах). Полученное вещество сдают преподавателю или используют в опыте 1.

Лабораторная работа № 3

УГЛЕРОД. КРЕМНИЙ. ОЛОВО. СВИНЕЦ

I. Изучение свойств углерода, кремния, олова, свинца и их соединений

Опыт 1. *Получение угля из сахара*

В ступке измельчают 2 – 3 г сахара и небольшими порциями вносят его в тигель, сильно нагреваемый пламенем горелки (тигель устанавливают в фарфоровом треугольнике). Вначале сахар плавится, затем масса вспенивается и обугливается. Образовавшийся уголь дробят стеклянной палочкой, затем снова вносят в тигель порцию порошкообразного сахара. Обугленную массу прокаливают, после чего тигель охлаждают на воздухе. Полученный уголь используют в следующем опыте.

Опыт 2. Взаимодействие угля с серной кислотой

(*работать под тягой в защитных очках и перчатках*!).

В пробирку вносят небольшое количество растертого угля, добавляют концентрированную серную кислоту и нагревают. Что наблюдается? Напишите уравнение химической реакции.

Опыт 3. *Взаимодействие диоксида углерода с водой и щелочью*

Необходимое оборудование и реактивы: установка для получения CO_2, состоящее из аппарата Киппа и промывных склянок Дрекселя, пробирки, растворы щелочи и фенолфталеина.

Выполнение работы:

а) в пробирку с дистиллированной водой добавить 2 – 3 капли лакмуса и, погрузив в нее газоотводную трубку, пропустить CO_2 из установки для получения углекислого газа до изменения окраски раствора. Почему произошло изменение окраски? Затем пробирку нагреть до кипения на горелке. Что происходит? Почему? Объясните наблюдаемые явления. Запишите уравнение реакции;

б) в пробирку с дистиллированной водой добавить 2 – 3 капли 2н раствора $NaOH$ и 1 – 2 капли фенолфталеина. Затем пропустить через раствор углекислый газ из установки для получения CO_2 до исчезновения окраски. Что произошло при этом? Почему окраска исчезла? Напишите уравнения реакций.

Запись данных опыта. Описать проделанную работу. Написать схему равновесия, существующего в водном растворе диоксида углерода. Как сместится это равновесие при добавлении в раствор щелочи? Кислоты? Указать причину смещения равновесия в каждом случае.

Опыт 4. Малорастворимые карбонаты некоторых металлов

а) *получение карбонатов щелочноземельных металлов и их растворение в уксусной кислоте*

Выполнение работы. В трех пробирках получить карбонаты кальция, стронция и бария взаимодействием растворов соответствующих солей с карбонатом натрия (по 3 – 4 капли). Дать растворам отстояться и, удалив пипеткой или кусочком фильтровальной бумаги часть жидкости, добавить к осадкам по одной капле уксусной кислоты. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить выпадение осадков, их цвет и растворение в уксусной кислоте, сопровождающееся выделением газа. Написать уравнения всех протекающих реакций.

б) *образование гидроксокарбонатов некоторых металлов*

Выполнение работы. К растворам солей магния, кобальта и кадмия (по 3 – 4 капли) добавить столько же раствора карбоната натрия.

Запись данных опыта. Отметить выпадение осадков гидроксокарбонатов указанных металлов, их цвет и выделение пузырьков газа. Написать в молекулярном и ионом виде уравнение реакции, протекающей с участием воды.

в) *образование гидроксидов некоторых металлов*

Выполнение работы. К растворам солей Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} (по 3 – 4 капли) добавить столько же раствора карбоната натрия.

Запись данных опыта. Отметить выпадение осадков гидроксидов указанных металлов, их цвет и выделение пузырьков газа. Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции, протекающей с участием воды. Почему в этом случае не образуются карбонаты металлов? Сравнивая результаты опытов 4, *а*, *б* и *в*, сделайте вывод о возможности получения карбонатов, гидрокарбонатов и гидроксидов металлов при взаимодействии растворов их солей с Na_2CO_3.

Опыт 5. Получение кремниевой кислоты в присутствии NH_4Cl

(*Внимание*! *Пробирки для этого опыта получить у лаборанта*!)

Выполнение работы. В две пробирки наливают по 3 мл 10 %-ного раствора Na_2SiO_3 и в одну пробирку добавляют раствор NH_4Cl, а через раствор в другой пропускают полученный в аппарате Киппа диоксид углерода. Наблюдают образование осадка.

Запись данных опыта. Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции, протекающей с участием воды. Расписать совместный гидролиз. Какой газ выделяется из раствора? Почему гидролиз необратим?

Опыт 6. Взаимодействие олова с кислотами

а) *действие на олово разбавленных кислот*

Выполнение работы. В три пробирки положить по маленькому кусочку металлического олова. В каждую из пробирок добавить раздельно по 4 – 6 капель 2 н растворов кислот хлороводородной, серной, азотной. Отметить медленное взаимодействие на холоде. Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки (осторожно!). Наблюдать выделение газа.

Запись данных опыта. Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно *NO*, а олово окисляется во всех случаях до Sn^{+2}, образуя соответствующие соли. Какой газ выделяется при взаимодействии олова с разбавленной серной и хлороводородной кислотами?

б) *действие на олово концентрированных кислот*

Выполнение работы. Раствор разбавленных кислот осторожно слить с олова, промыть его водой. В каждую пробирку добавить по 4 – 5 капель концентрированных кислот: в первую хлороводородной (плотность 1,19 кг/дм^3), во вторую – серной (плотность 1,84 кг/дм^3), в третью – азотной (плотность 1,4 кг/дм^3). Как идут реакции на холоде? Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки (осторожно!). Отметить течение реакции при нагревании. Какой газ выделяется в первой пробирке? По запаху определить выделяющийся газ во второй пробирке.

Запись данных опыта. Написать уравнения протекающих реакций, учитывая, что при взаимодействии с концентрированной серной кислотой олово окисляется до *Sn*(IV) с образованием $Sn(SO_4)_2$, а серная кислота восстанавливается до SO_2; при взаимодействии олова с концентрированной азотной кислотой образуется белый осадок β-оловянной кислоты сложного состава $xSnO_2 \cdot yH_2O$, которой условно приписывают формулу H_2SnO_3 – метаоловянная кислота. Концентрированная азотная кислота восстанавливается при этом, главным образом, до NO_2. При взаимодействии с концентрированной соляной кислотой образуется $H_2[SnCl_4]$.

Опыт 7. Восстановительные свойства соединений олова (II)

а) *восстановление перманганата калия хлоридом олова*

Выполнение работы. В пробирку с раствором перманганата калия (3 – 5 капель) добавить 1 – 2 капли 2 н раствора хлороводородной кислоты и 3 – 4 капли раствора соли олова. Что наблюдается? Написать уравнение реакции, протекающей с образованием хлорида марганца (II). В какую степень окисления переходит олово?

б) *восстановление дихромата калия*

Выполнение работы. К раствору хлорида олова (II) добавить 1 – 3 капли хлороводородной кислоты. К подкисленному раствору по каплям прибавлять дихромат (2 – 3 капли). Наблюдать появление зеленой окраски вследствие восстановления иона $Cr_2O_7^{2-}$ в ион Cr^{3+}. Написать уравнение протекающей реакции.

Опыт 8. Гидроксид олова (IV) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки внести по 2 – 4 капли раствора хлорида олова (IV) и по 2 – 4 капли 2 н раствора гидроксида натрия (до выпадения осадка). К полученному осадку добавить в одну пробирку несколько капель хлороводородной кислоты, в другую – несколько капель гидроксида натрия (в обоих случаях – до растворения осадка).

Запись данных опыта. Написать уравнения реакций получения гидроксида олова (IV) и его взаимодействия с кислотой и щелочью, учитывая, что в щелочной среде образуется комплексный ион гексагидроксостанната (IV) $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Отметить свойства гидроксида олова (IV). Как изменяется концентрация ионов Sn^{4+} и $[Sn(OH)_6]^{2-}$ при добавлении щелочи? Кислоты? Следует отметить, что в сильно кислой среде при большом избытке кислоты образуется ион $[SnCl_6]^{2-}$.

Опыт 9. Взаимодействие свинца с кислотами

а) *действие на свинец разбавленных кислот*

Выполнение работы. В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца и прилить по 5 – 8 капель 2 н растворов кислот: в первую – хлороводородной, во вторую – серной, в третью – азотной. Нагреть пробирки маленьким пламенем горелки. Во всех ли пробирках протекает реакция? По охлаждении растворов в каждую пробирку внести по 2 – 3 капли раствора иодида калия. В каком случае выпал осадок иодида свинца? На основании опыта сделать вывод, в какой из взятых кислот свинец практически не растворяется. Объяснить причину различного отношения свинца к указанным кислотам.

Запись данных опыта. Ответить на вопросы. Написать уравнение реакции, учитывая, что при взаимодействии свинца с разбавленной азотной кислотой выделяется преимущественно *NO*.

б) *действие на свинец концентрированных кислот*

(работать под тягой в защитных очках и перчатках!)

Осторожно вылить раствор кислот из всех пробирок, ополоснуть свинец водой и подействовать на него концентрированными кислотами: хлороводородной (плотность 1,19 кг/дм^3), серной (плотность 1,84 кг/дм^3) и

азотной (плотность 1,4 кг/дм^3), добавляя их раздельно в каждую пробирку по 3 – 5 капель. Отметить, как протекают реакции на холоде. Нагреть пробирки на водяной бане или на маленьком пламени горелки (*осторожно*!). Что наблюдается?

По охлаждении растворов добавить к ним по 2 – 4 капли воды и по 2 – 3 иодида калия. Сделать вывод, в какой из кислот свинец наиболее растворим.

Запись данных опыта. Отметить образование NO_2 при взаимодействии свинца с концентрированной азотной кислотой и SO_2 – при взаимодействии с концентрированной серной кислотой. Написать уравнения соответствующих реакций, учитывая, что свинец во всех случаях окисляется до Pb^{2+}, давая с концентрированной серной кислотой $Pb(HSO_4)_2$. Какое соединение свинца получается при взаимодействии с азотной кислотой? Влияет ли на характер реакции концентрация хлороводородной кислоты?

Опыт 10. Действие на Pb^{2+} некоторых солей

Выполнение работы. В две пробирки с раствором соли двухвалентного свинца прилить карбонат и сульфид натрия.

Запись данных опыта. Отметить выпадение осадков и их цвет. Написать в молекулярном и ионно-молекулярном виде уравнения протекающих реакций. В каком случае выделяется газ? Растворяются ли осадки при нагревании?

Опыт 11. Восстановление иона Pb^{2+} из раствора

Выполнение работы. В пробирку поместить кусочек цинка и прибавить 5 – 6 капель раствора нитрата или ацетата свинца. Наблюдать выделение свинца в виде блестящих кристаллов.

Запись данных опыта. Написать уравнение реакции в ионной форме. Какими металлами можно заменить в этом опыте цинк?

Опыт 12. Получение гидроксида свинца (II) и его свойства

Выполнение работы. В две пробирки поместить по 2 – 3 капли раствора соли свинца и добавить в каждую по несколько капель 2 н раствора гидроксида натрия до выпадения осадка. Исследовать свойства полученного гидроксида свинца, добавив в одну пробирку несколько капель 2 н раствора азотной кислоты, в другую – 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Размешать растворы стеклянной палочкой или осторожно встряхивать пробирки до растворения осадков в обоих случаях.

Запись данных опыта. На основании результатов опыта сделать вывод о свойствах гидроксида свинца. Написать уравнения реакций получения гидроксида свинца, его диссоциации и растворения в кислоте и в щелочи, учитывая образование в щелочной среде комплексного аниона $[Pb(OH)_6]^{4-}$ – гексагидроксоплюмбата (II). Почему в данном опыте следует пользоваться азотной кислотой, а не хлороводородной или серной?

Опыт 13. Получение иодида свинца (II)

Выполнение работы. В пробирку внести несколько капель раствора $Pb(NO_3)_2$ и затем добавить раствор *KI*. После отстаивания осадка раствор из пробирки осторожно слить, добавить немного воды и нагреть до растворения осадка. После этого раствор охладить. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить выпадение осадков и их цвет. Почему отличаются осадки? Записать уравнение реакции.

II. Эксперимент 3. Синтез диоксида свинца

Приборы и реактивы: весы технохимические, фильтровальная бумага, фильтры бумажные, воронка стеклянная, воронка Бюхнера с колбой Бунзена, ступка фарфоровая с пестиком, стаканы химические вместимостью 100 $см^3$, штатив с кольцом, асбестовая сетка, сушильный шкаф, ацетат свинца, белильная известь, азотная кислота (0,2 н).

Выполнение работы. Отвесить 3 г ацетата свинца и растворить его в 20 $см^3$ 2 н уксусной кислоты. Рассчитать количество белильной извести, необходимое для реакции

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Отвесить на весах количество, в 2 раза больше рассчитанного, и приготовить из него насыщенный раствор, для чего навеску хлорной извести тщательно растереть в ступке с 5 $см^3$ воды, прибавить еще 10 $см^3$ воды, размешать и профильтровать через гладкий фильтр в химический стакан. Раствор ацетата свинца нагреть до 50 ^oC и при помешивании прилить его к раствору хлорной извести, после чего реакционную смесь кипятить 10 – 15 мин до выпадения осадка. После охлаждения осадок диоксида свинца отфильтровать и промыть 2 – 3 раза водой на воронке Бюхнера. Осадок вместе с фильтром вынуть из воронки Бюхнера и высушить в сушильном шкафу при 100 ^oC. Полученный диоксид свинца взвесить, рассчитать выход в % по ацетату свинца и сдать преподавателю. Написать отчет о проделанной работе.

Лабораторная работа № 4

АЗОТ

Изучение свойств соединений

Опыт 1. Получение оксидов азота (II) и (IV)
(*работать под тягой!*)

Необходимое оборудование и реактивы: лабораторный штатив с лапкой и кольцом, колба Вюрца, капельная воронка, газоотводная трубка с зажимом, азотная кислота 30 %-ная и концентрированная, растворы щелочи, $KMnO_4$, H_2SO_4.

а) *получение оксида азота (*II*)*

Выполнение работы. Собирают прибор для получения оксида азота, закрепив с помощью лапки колбу Вюрца в штатив (кольцо поддерживает дно колбы) и вставив в горло колбы капельную воронку. Затем вносят в колбу Вюрца медные стружки, а в капельную воронку заливают 30 %-ную HNO_3 (*кран капельной воронки при этом должен быть закрыт*!). К газоотводной трубке подсоединяются пробирку, открывают (*медленно*!) кран капельной воронки и по каплям прибавляют 30 %-ную HNO_3 в колбу Вюрца. В результате взаимодействия медных стружек с HNO_3 образуется NO, который заполняет пробирку. Газ в пробирку пропускают до тех пор, пока у отверстия пробирки не появится бурый газ. Объясните, почему газ в пробирке бесцветен, а на воздухе буреет?

б) *взаимодействие NO с солями железа* (II)

Выполнение работы. Через пробирку с раствором $FeSO_4$ или соли Мора ($(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$) пропускают оксид азота (II) (его получают так, как описано в опыте 1 *а*) и нагревают пробирку. Что наблюдается? Почему?

в) *получение оксида азота* (IV) *и изучение его свойств*

Выполнение работы. Оксид азота (IV) получают в том же приборе, в котором получали NO, но в этом случае в капельную воронку заливают концентрированную азотную кислоту. Образующийся NO_2 пропускают через пробирку с дистиллированной водой, в которую добавляют 2 – 3 капли метилового оранжевого. Что наблюдается? Почему?

Во вторую пробирку наливают немного раствора $NaOH$ (~1 $см^3$) и через него пропускают NO_2. К полученному раствору добавляют по каплям раствор H_2SO_4 для создания кислой среды, а затем по каплям добавляют раствор перманганата калия. Что наблюдается? Почему?

Запись данных опыта. Описать наблюдаемые явления. Написать уравнения реакций:

а) получения оксидов азота (II) и (IV) взаимодействием меди с разбавленной и концентрированной азотной кислотой;

б) окисления оксида азота (II) до диоксида и реакцию димеризации последнего. Написать графические и электронные формулы этих оксидов. Чем объясняется легкая окисляемость *NO* и способность NO_2 к полимеризации?

в) взаимодействия NO_2 с водой, сопровождающегося образованием азотной кислоты и оксида азота (II);

г) взаимодействия NO_2 со щелочью;

д) взаимодействия $KMnO_4$ с продуктами реакции NO_2 со щелочью.

Опыт 2. Взаимодействие концентрированной азотной кислоты с серой (*работать под тягой в очках и перчатках*!)

Выполнение работы. В пробирку из термостойкого стекла вносят немного порошкообразной серы и прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты. Смесь аккуратно нагревают на пламени горелки до кипения (*осторожно*!). Затем пробирке дают остыть на воздухе, и содержимое разбавляют водой.

По реакции с $BaCl_2$ доказывают наличие в растворе сульфат-ионов.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемое явление и написать уравнение реакции.

Опыт 3. Окислительное свойство нитратов

(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В пробирку помещают 15 капель раствора $NaNO_3$ и 30 %-ного *NaOH*, добавляют 1 микрошпатель порошка алюминия (осторожно! Содержимое пробирки может сильно разогреваться).

Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и в наклонном положении закрепляют в штатив. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с реактивом Несслера. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления и написать уравнение реакции.

Опыт 4. Получение солей аммония

(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. Небольшое количество концентрированной соляной кислоты наливают в сухой чистый стакан, осторожно смачивают дно и стенки стакана и выливают обратно в склянку. В тигель наливают не-

большое количество 25 %-ного раствора аммиака, ставят в чашку Петри и сверху накрывают подготовленным стаканом, перевернутым вверх дном. Что наблюдается внутри стакана? Почему?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые эффекты и объяснить их природу. Записать уравнение реакции.

Опыт 5. Разложение солей аммония

(*работать под тягой в очках*!)

Выполнение работы. В сухую термостойкую пробирку насыпать 1 микрошпатель предварительно измельченного бихромата аммония. Содержимое пробирки нагреть на пламени горелки, держа пробирку вертикально. Начинается бурная реакция (*осторожно*!). После окончания реакции определяют, имеют ли продукты реакции запах и конденсируется ли вода на стенках пробирки.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые эффекты. Какие продукты образовались в процессе реакции? Какой они имеют цвет, запах? Записать уравнение реакции.

Опыт 6. Различие в свойствах нитратов и нитритов

Выполнение работы. В две пробирки наливают раствор иодида калия (по 5 – 8 капель). В первую пробирку добавляют раствор $NaNO_2$, а во вторую – $NaNO_3$. Наблюдают, изменилась ли окраска растворов. Затем добавляют в обе пробирки по 1 – 2 капли концентрированной серной кислоты. Что происходит?

Запись данных опыта. Объяснить наблюдаемые явления. Записать уравнения реакций.

Опыт 7. Получение аммиакатов

Выполнение работы. В одну пробирку прибавляют 5 капель соли меди (II), а в другую – 5 капель раствора соли никеля (II). В каждую пробирку по каплям прибавляют 25 %-ный раствор аммиака при встряхивании. Что наблюдается? Почему происходят изменения по мере прибавления раствора аммиака? Какие вещества образуются при прибавлении избытка аммиака?

Запись данных опыта. Объяснить наблюдаемые явления. Записать все уравнения реакции.

Лабораторная работа № 5

ФОСФОР И ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СУРЬМЫ

I. Изучение свойств фосфора и его соединений

Опыт 1. Получение ортофосфорной кислоты

(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В фарфоровую чашку вносят 1 г $Ca_3(PO_4)_2$, 5 – 7 см^3 60 %-ной H_2SO_4 и смесь кипятят 5 мин. Дают отстояться осадку, раствор с осадка сливают и, разбавив в два раза, используют для следующего опыта.

Запись данных опыта. Что за вещество выпало в осадок? Составить уравнение реакции. Почему данная реакция необратима, ведь H_2SO_4 более летуча, чем H_3PO_4?

Опыт 2. Качественные реакции на ортофосфорную кислоту

Выполнение работы. Раствор, полученный в опыте 1, наливают по 1 см^3 в три пробирки. В одну пробирку наливают 5 – 7 см^3 молибденовой жидкости (раствор $(NH_4)_2MoO_4$, подкисленный HNO_3) и нагревают до осаждения $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$. В другую пробирку добавляют несколько капель 0,1 М раствора $AgNO_3$ и нагревают раствор. Наблюдают осаждение ортофосфата серебра. В третью пробирку добавляют 1 см^3 магнезиальной смеси (раствор, содержащий $MgCl_2$, NH_3 и NH_4Cl) до осаждения $MgNH_4PO_4$.

Запись данных опыта. Отметить цвета осадков. Записать уравнения всех реакций. К какому типу относится соединение $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}\cdot 2H_2O$, если оно может быть представлено формулой $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$?

Опыт 3. Получение малорастворимых ортофосфатов

а) *осаждение фосфата железа (*II*) в присутствии буферных растворов*

Выполнение работы. В пробирку внести 3 – 4 капли раствора хлорида железа (II). Добавить в пробирку 2 – 3 капли растворов ацетата натрия и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить цвет выпавшего осадка. В данном случае образуется средний фосфат железа (II).

б) *осаждение фосфатов железа (*III*) и алюминия в присутствии ацетата натрия*

Выполнение работы. В две пробирки внести по 3 – 4 капли растворов солей: в первую – хлорида железа (III), во вторую – хлорида или суль-

фата алюминия. Добавить в каждую из пробирок по 2 – 3 капли раствора ацетата натрия и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить цвета выпавших осадков. В данном случае образуются средние фосфаты металлов.

в) *осаждение фосфатов переходных металлов Ni, Co, Mn и Cr*

Выполнение работы аналогично предыдущим опытам. В записи данных указать уравнения реакций, цвета и консистенцию выпадавших осадков, а также сравнить оттенки в случаях с марганцем и хромом.

II. Изучение свойств сурьмы и висмута и их соединений

Опыт 4. Свойства солей висмута (III)

Выполнение работы. В пробирку вносят 1 гранулу цинка и наливают 1 – 2 $см^3$ децимолярного раствора соли висмута (III). Что наблюдается? Подогрейте пробирку.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемое явление и сделать вывод о свойствах висмута. Написать в молекулярном и ионном виде уравнение реакции осаждения висмута. Обосновать, почему висмут выпадает в осадок.

Опыт 5. Гидроксиды сурьмы (III) и висмута (III) и их свойства

Выполнение работы. В две пробирки внести по 3 – 4 капли раствора хлорида сурьмы (III), в две другие – столько же раствора нитрата висмута. В каждую пробирку добавить по 3 – 5 капель 2 н раствора щелочи до выпадения осадков. В одну из пробирок с осадком гидроксида сурьмы (*быстро*!) добавить несколько капель концентрированной хлороводородной кислоты, в другую – 30 %-ный раствор щелочи (*быстро*!).

Наблюдать растворение осадков в обоих случаях. Проделать аналогичные опыты с гидроксидом висмута, заменив хлороводородную кислоту азотной. В обоих случаях растворился осадок $Bi(OH)_3$?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления во всех случаях и сделать вывод о свойствах гидроксидов сурьмы и висмута. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций получения указанных гидроксидов и их взаимодействия с кислотой и щелочью, указывая, что в избытке щелочи гидроксид сурьмы образует комплексный анион $[Sb(OH)_6]^{3-}$ – гексагидроксостибат (III). В какой среде наиболее устойчив этот анион? В какой среде устойчив катион Sb^{3+}?

Опыт 6. Гидролиз солей сурьмы (III) и висмута (III)

Выполнение работы. В две пробирки раздельно внести по 3 – 5 капель 0,5 н растворов хлоридов сурьмы и висмута. К каждому из растворов добавить по 5 – 10 капель воды. Размешать растворы стеклянной палочкой, наблюдать их помутнение и дальнейшее выпадение осадков основных солей. (Чтобы осадок выпал быстрее, следует потереть концом палочки о стенку пробирки, что ускоряет процесс кристаллизации).

Запись данных опыта. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения реакций гидролиза хлоридов сурьмы и висмута, протекающих с образованием основных солей $Sb(OH)_2Cl$ и $Bi(OH)_2Cl$, которые, отщепляя воду, переходят в оксохлорид сурьмы (III) *SbOCl* и оксохлорид висмута (III) *BiOCl*. Которая из солей гидролизована сильнее? Ответ мотивировать.

Опыт 7. Получение иодида висмута (III)

Выполнение работы. В пробирку поместить 5 капель 0,2 М раствора $Bi(NO_3)_3$ и затем добавить по каплям 0,1 М раствор *KI* до выпадения осадка BiI_3. Отметить цвет осадка. Далее в пробирку добавить избыток раствора *KI* до растворения осадка. Как изменяется цвет вещества? Часть раствора переносят в новую пробирку, разбавляют в 2 – 3 раза водой и нагревают. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления с указанием цвета. Написать уравнения реакций, учитывая, что при растворении BiI_3 в избытке раствора *KI* образуется $K[BiI_4]$.

Лабораторная работа № 6

СЕРА

I. Изучение свойств серы ее соединений

Опыт 1. Изучение полиморфизма серы
(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В пробирку насыпают порошок серы (~1 $см^3$), осторожно и медленно нагревают на пламени горелки (пробирку держать специальным держателем). Наблюдают изменение цвета и вязкости серы. Расплавленную серу нагревают до кипения (*осторожно! Пары серы могут воспламениться!* В этом случае устье пробирки закрывают широким шпателем, чтобы уменьшить доступ воздуха) и быстро выливают ее в стакан с холодной водой. Охлажденную серу вынимают из воды и проверяют ее пластичность.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления и объяснить их природу.

Опыт 2. Горение серы
(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В железной ложечке нагревают пламенем горелки немного порошка серы до ее воспламенения. Ложечку с горячей серой вносят в цилиндр или стакан, содержащий 15 – 20 $см^3$ воды, не погружая в воду, и закрывают цилиндр или стакан часовым стеклом. По окончании горения серы ложечку вынимают и взбалтывают воду. Затем в стакан добавляют метилоранж и отмечают изменение окраски.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления, объяснить их природу и записать уравнения реакции.

Опыт 3. Малорастворимые сульфиды некоторых металлов
(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В шесть пробирок наливают по 5 – 8 капель 1 н растворов солей меди (II), цинка, кадмия, сурьмы (III) и свинца (II) и столько же 0,2 н раствора сульфида натрия. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отмечают, во всех ли пробирках выделяются осадки и какой их цвет. Используя значения произведений растворимости, определяют, какое из полученных соединений наименее растворимо.

Опыт 4. Определение сероводорода
(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В пробирку наливают около 1 $см^3$ раствора сульфида натрия и накрывают фильтровальной бумагой, смоченной рас-

твором соли свинца (II). Через 5 – 6 минут отмечают изменение цвета бумаги. Осторожно нюхают раствор. Какой запах ощущается? С помощью универсального индикатора определяют pH раствора сульфида натрия. Что происходит при подкислении этого раствора? Как быстро изменяется цвет фильтровальной бумаги в этом случае? Почему?

Запись данных опыта. Отметить все эффекты, ответить на поставленные вопросы. О чем свидетельствует полученное значение pH? Записать уравнения всех реакций.

Опыт 5. Окислительно-восстановительные свойства сульфид-иона

Выполнение работы. В три пробирки вносят по 10 капель раствора сульфида натрия и столько же разбавленной серной кислоты. В одну пробирку добавляют раствор перманганата, в другую – 5 капель раствора бихромата калия, в третью 5 капель раствора хлорида железа (III). В четвертую пробирку наливают 5 капель раствора сульфида натрия и добавляют хлорную воду.

Запись данных опыта. Составить в молекулярном и ионном виде уравнения реакций. Описать и объяснить наблюдаемые явления. В качестве окислителя или восстановителя используется сульфид-ион в ОВР?

Опыт 6. Свойства серной кислоты

(*работать под тягой*!)

а) *разбавление концентрированной серной кислоты*

Выполнение работы. В пробирку наливают 1 – 2 $см^3$ воды и по каплям добавляют концентрированную серную кислоту. Как изменяется температура раствора? Почему? На основании этого опыта предложите рекомендации для приготовления разбавленных растворов серной кислоты.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемое явление, объяснить причину, дать рекомендации.

б) *отношение к металлам*

(*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В две пробирки помещают небольшие кусочки медной стружки, в одну пробирку прибавляют 10 – 15 капель концентрированной, а в другую – столько же 2 н серной кислоты. Обе пробирки нагревают. Что наблюдается в каждом случае? Затем в две пробирки помещают гранулы цинка, в одну пробирку прибавляют 10 – 15 капель концентрированной, а в другую – столько же 2 н серной кислоты. Обе пробирки нагревают. Что наблюдается в каждом случае? Имеются ли различия в характере реакций серной кислоты с медью и цинком?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления, записать все уравнения реакций.

в) *отношение к органосодержащим веществам*

Выполнение работы. В пробирку налить ~0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и опустить в нее лучинку. Что происходит с лучинкой? На стекло положить кусочки бумаги и ткани. Нанести на них по 1 капле концентрированной серной кислоты. Что наблюдается?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления, ответить на вопросы и объяснить причину происходящих процессов.

Опыт 7. Исследование способности тиосульфат-иона участвовать в ОВР

Выполнение работы. В три пробирки вносят по 10 капель раствора тиосульфата натрия. В одну из пробирок добавляют равный объем раствора иода, в другую – 4 – 5 капель хлорной воды, в третью – 10 – 15 капель хлорной воды.

Запись данных опыта. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения протекающих реакций в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о способности тиосульфата выступать в ОВР в роли окислителя-восстановителя.

II. Эксперимент 4. Синтез сульфата натрия

Приборы и реактивы. Весы технохимические. Фильтровальная бумага. Фильтры бумажные. Воронка стеклянная. Стаканы химические термостойкие вместимостью 100 – 200 $см^3$. Чашка фарфоровая. Электроплита. Раствор H_2SO_4 20 %-ный, Na_2CO_3.

Выполнение работы. Получить задание на синтез у преподавателя. Приготовить заданное количество 20 %-ной серной кислоты. Налить кислоту в стакан из термоустойчивого стекла.

В 20 %-ный раствор H_2SO_4 вносят небольшими порциями (*осторожно*! *Возможно сильное вспенивание*!) при перемешивании сухой Na_2CO_3 (можно использовать $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) до прекращения выделения CO_2 и до приобретения раствором слабощелочной реакции (контроль pH с помощью универсальной индикаторной бумаги). Затем раствор нагревают до кипения, фильтруют, фильтрат упаривают до начала кристаллизации (на поверхности раствора появляются кристаллы). При охлаждении выпадают кристаллы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (охлаждать в кристаллизаторе с холодной водой). Кристаллы отделяют от раствора фильтрованием и сушат при ~100 °С в сушильном шкафу до тех пор, пока не образуется белый рыхлый порошок. Вещество охлаждают и взвешивают. Рассчитывают выход продукта.

Лабораторная работа № 7

ГАЛОГЕНЫ

I. Изучение свойств галогенов и их соединений

Опыт 1. Изучение свойств иода и его соединений

а) *сублимация иода* (*работать под тягой*!)

Выполнение работы. В сухую пробирку вносят кристаллик иода и нагревают пробирку пламенем горелки. Наблюдают появление окрашенного иода. В пробирку вносят сухую стеклянную палочку, не касаясь ее стенок, держат некоторое время и извлекают. Что образуется на палочке?

б) *образование полиодидов*

Выполнение работы. В пробирку наливают 0,5 $см^3$ 10 %-ного раствора *KI* и вносят в раствор кристаллик иода. Объясняют, почему происходит растворение иода.

в) *качественная реакция на иод*

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор крахмала и добавляют несколько капель раствора иода. Наблюдают появление окраски.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления и объяснить их причину. Записать уравнения реакций.

Опыт 2. Характерные реакции на ионы галогенов

Выполнение работы. В три пробирки поместить по 2 – 3 капли растворов солей, соответственно, *NaCl, NaBr, NaI* (возможны соли других щелочных металлов) и в каждую добавить по 1 капле раствора $AgNO_3$. Отметить образование осадков, их цвет. (*Внимание*! Галогениды серебра очень чувствительны к свету и под его действием разлагаются. Поэтому все опыты нужно проводить быстро или помещать пробирки в темное место). К полученным осадкам прибавляют по каплям 25 %-ный раствор аммиака. Что происходит?

Повторяют получение галогенидов серебра и действуют на них насыщенным раствором $Na_2S_2O_3$. Что происходит? (*Внимание*! Необходимо помнить, что для растворения осадков часто требуется большой избыток реактива. Количество реагента будет зависеть от количества осадка. Поэтому для таких опытов надо брать минимальное количество осадка. Это можно сделать, например, добавлением воды к осадку, взмучиванием его и отливанием части взвеси в другую пробирку. После этого осадок отстаивается, вода сливается).

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций, отметить цвета полученных осадков и результат действия на них водного раствора аммиака и $Na_2S_2O_3$.

Опыт 3. Исследование малорастворимых галогенидов свинца (II)

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор $Pb(NO_3)_2$ по 5 – 6 капель и в одну добавляют раствор *NaCl*, в другую – *KI*. Наблюдают осаждение малорастворимых галогенидов свинца. В пробирки добавляют немного воды и нагревают до тех пор, пока осадки не растворятся. Затем охлаждают на воздухе.

Запись данных опыта. Объяснить наблюдаемые явления. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций.

Опыт 4. Изучение свойств хлорной извести

Выполнение работы. В стакан емкостью 50 $см^3$ насыпают ~1 г хлорной извести, приливают 10 $см^3$ 50 %-ного раствора Na_2CO_3 и смесь перемешивают стеклянной палочкой 7 – 10 минут. Полученному раствору *NaClO* дают отстояться, жидкость сливают с осадка в другой стакан, затем раствор фильтруют через бумажный фильтр (фильтрат собирают в коническую колбу). Отфильтрованный раствор *NaClO* используют в опыте 5.

Запись данных опыта. Отметить окраску полученного раствора. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающей реакции.

Опыт 5. Сравнение окислительных свойств *NaClO* и $NaClO_3$

Выполнение работы. В две пробирки наливают немного раствора *NaClO* (из опыта 4). В первую пробирку добавляют 2 – 3 капли раствора *KI*. Что наблюдается? Вторую пробирку нагревают до температуры 50 °С и выдерживают при этой температуре некоторое время. (*Внимание*! Нагревать выше 50 °С раствор нельзя, т.к. протекает реакция разложения *NaClO*). После нагревания в раствор прибавляют 2 – 3 капли раствора *KI*. Что наблюдается? Далее этот раствор подкисляют серной кислотой. Что происходит? (*Примечание*. При подкислении раствора выделяется CO_2, т.к. в исходном растворе в качестве примеси присутствует Na_2CO_3 - из опыта 4. Поэтому выделение газа рассматривать как побочный процесс и в наблюдениях не отмечать).

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые явления, учитывая, что при нагревании происходит реакция диспропорционирования

$$3NaClO = 2NaCl + NaClO_3$$

Сравните окислительную способность *NaClO* и $NaClO_3$ (во второй пробирке) в нейтральной среде. Как изменяется окислительная способность $NaClO_3$ в кислой среде?

II. Эксперимент 5. Получение тетрахлороцинката аммония

Тетрахлороцинкат аммония получают по схеме

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$ZnCl_2 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[ZnCl_4]$$

Выполнение работы. Взвешивают 2 – 3 гранулы металлического цинка (1,5 – 2 г) и вносят их в коническую колбу емкостью 100 см^3. Из мерного цилиндра емкостью 10 см^3 приливают концентрированную хлористоводородную кислоту в объеме, точно в два раза больше рассчитанного для реакции (концентрацию хлористоводородной кислоты определяют по плотности). Поскольку процесс растворения цинка в концентрированной кислоте протекает очень бурно, сначала в колбу приливают 1 – 2 см^3 воды и затем осторожно небольшими порциями кислоту, не допуская бурного протекания реакции, что может привести к разбрызгиванию раствора и испарению кислоты. Если в конце реакции растворение цинка происходит очень медленно, то следует добавить 1 – 2 капли раствора $CuCl_2$. Выделившаяся медь образует с цинком гальваническую пару, и растворение цинка ускоряется.

Полученный раствор $ZnCl_2$ фильтруют через бумажный фильтр (для отделения частиц примесей, оставшихся после растворения цинка).

Из мерного цилиндра емкостью 10 см^3 к фильтрату приливают водный раствор аммиака в объеме, необходимом для нейтрализации избыточной HCl (концентрацию водного раствора аммиака определяют по плотности). Если раствор при этом мутнеет (осаждается $Zn(OH)_2$), значит водного раствора аммиака взято больше, чем следует. В этом случае по каплям добавляют хлористоводородную кислоту до растворения осадка.

Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выделения кристаллов. Дают раствору охладиться, что вызывает дальнейшую кристаллизацию. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат в сушильном шкафу при 100 °С и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

С полученным продуктом проводят реакции: с Na_2S (проба на Zn^{2+}), с раствором щелочи при нагревании (реакция на NH_4^+) и с $AgNO_3$ (проба на Cl^-).

Лабораторная работа № 8

ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

I. Изучение свойств соединений хрома, молибдена и вольфрама

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида хрома (III)

Выполнение работы:

а) в пробирку наливают 10 капель раствора соли Cr^{3+} и по каплям добавляют 2 н раствор $NaOH$. Наблюдают осаждение гидроксида хрома (III). Осадок разделяют на три части и испытывают действие на него серной и хлороводородной кислот и избытка раствора щёлочи.

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций, отметить цвета полученного осадка гидроксида хрома (III) и результат действия на него серной и хлороводородной кислот и избытка раствора щёлочи. Объяснить наблюдаемые явления;

б) в пробирку наливают раствор соли Cr^{3+} и раствор Na_2S. Наблюдают осаждение $Cr(OH)_3$. Почему? Повторяют тест, взяв вместо раствора Na_2S раствор Na_2CO_3.

Опыт 2. Исследование способности хрома (III) участвовать в окислительно-восстановительных реакциях

Выполнение работы. К раствору соли Cr^{3+} приливают в избытке раствор щелочи. К небольшому объему полученного раствора хромита добавляют бромную воду (раствор брома в воде) и нагревают. Наблюдают изменение окраски раствора. Аналогичную реакцию окисления хромита проводят с пероксидом водорода.

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций, отметить изменение окраски растворов. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 3. Изучение свойств хроматов и бихроматов

Выполнение работы:

а) в пробирку наливают раствор $K_2Cr_2O_7$ и добавляют раствор щелочи. Наблюдают изменение окраски;

б) раствор K_2CrO_4 подкисляют серной кислотой.

Запись данных опытов 3 *а и б*. Объяснить наблюдаемое изменение окраски раствора. Сравнить результаты опытов 3 а и б и сделать вывод о влиянии среды на равновесие в системе хромат - бихромат.

Опыт 4. Изучение свойств хроматов и бихроматов

Выполнение работы. В пробирке к подкисленному серной кислотой раствору $K_2Cr_2O_7$ прибавляют по каплям раствор *KI*. Наблюдают изменение окраски. В эту же пробирку добавляют немного бензола или толуола. Пробирку закрывают пробкой и несколько раз энергично встряхивают. Дают раствору отстояться. Наблюдают разделение смеси на два слоя: верхний, содержащий иод (его экстрагирует органический растворитель), и нижний - с солью хрома (III).

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионной форме уравнение реакции.

Опыт 5. Изучение свойств молибдатов

Выполнение работы. В пробирку с раствором $(NH_4)_2MoO_4$ вносят гранулу цинка и добавляют раствор *HCl*. Наблюдают за образованием коллоидного раствора $MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot xH_2O$ ярко-синего цвета. Аналогичный тест проводят с $(NH_4)_2WO_4$. В этом случае образуется $WO_{3-x}(OH)_{2x}$.

Запись данных опыта. Написать схему протекающей реакции. Объяснить наблюдаемую окраску и консистенцию раствора. Как называют выделившийся коллоидный раствор?

II. Эксперимент 6. Получение хромокалиевых квасцов

Хромокалиевые квасцы получают восстановлением бихромата калия в кислой среде этиловым спиртом

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 7H_2O$$

При совместной кристаллизации из водного раствора K_2SO_4 и $Cr_2(SO_4)_3$ образуются хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ или, точнее, $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$. Добавляемый в реакционную смесь спирт служит не только для восстановления $K_2Cr_2O_7$, избыток спирта действует в качестве высаливателя, уменьшающего растворимость квасцов. Вместо этилового спирта можно взять эквивалентное количество пропилового или изопропилового спирта.

При добавлении спирта нужно следить за тем, чтобы раствор не нагревался выше 40 °С. При получении хромокалиевых квасцов недопустимо значительное повышение температуры. Нагревание ведет к замене молекул H_2O в ионе $[Cr(H_2O)_6]$ на ионы SO_4^{2-} (что заметно по изменению сине-фиолетовой окраски $[Cr(OH)_6]^{3-}$ на зеленую). Эта реакция уменьшает (или сводит к нулю) выход квасцов. С другой стороны, нельзя охлаждать реак-

ционную смесь ниже 15 °С, так как при низкой температуре восстановление $K_2Cr_2O_7$ идёт очень медленно.

Выполнение работы. В стакан емкостью 100 – 150 см^3 вносят навеску (4 г) бихромата калия и растворяют ее в 40 см^3 дистиллированной воды, к раствору добавляют 4,5 см^3 концентрированной серной кислоты. Стакан с раствором охлаждают под струей водопроводной воды. Затем очень медленно, при перемешивании и охлаждении, к раствору приливают 12 см^3 этилового спирта (16 см^3 пропилового или изопропилового спирта).

После введения спирта стакан с реакционной смесь ставят в кристаллизатор со снегом или холодной водой. Кристаллизация квасцов происходит сравнительно медленно и заканчивается через 30 – 40 мин. Иногда для начала кристаллизации требуется внести затравку – маленький кристалл квасцов.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают на фильтре 8 см^3 50 %-ного водного раствора спирта, сушат на листе фильтровальной бумаги и взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Лабораторная работа № 9

МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

I. Изучение свойств соединений марганца

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида марганца (III)

Выполнение работы:

а) в пробирку вносят несколько капель раствора соли марганца (II) и добавляют раствор щелочи до выпадения осадка. Как изменяется цвет осадка во времени? Почему?

б) в пробирке получают осадок $Mn(OH)_2$ (как в опыте 1 а). Делят его на две части и испытывают его отношение к кислотам и щелочам;

в) к свежеполученному осадку $Mn(OH)_2$ (как в опыте 1 а) приливают бромную воду. Что происходит? Почему?

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемые эффекты. Ответить на поставленные вопросы. Записать все уравнения реакций.

Опыт 2. Качественная реакция на соединения марганца

Выполнение работы. В пробирку наливают 0,5 см^3 20 %-ной HNO_3, добавляют 2 – 3 капли раствора $Mn(NO_3)_2$ и немного (на кончике микрошпателя) порошка PbO_2. Смесь кипятят 1 – 2 мин. Дают раствору отстояться. Объясняют появление окраски раствора.

Запись данных опыта. Отметить наблюдаемый эффект. Записать уравнения реакций.

II. Изучение свойств соединений железа, кобальта и никеля

Опыт 3. Получение гидроксида железа (II)

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор соли железа (II) и добавляют раствор щелочи. Наблюдают выделение осадка. Раствор с осадком нагревают. Наблюдают изменение окраски осадка.

Опыт 4. Получения гидроксида кобальта (II)

Выполнение работы. Аналогичный опыт проводят с раствором соли кобальта (II). Наблюдают осаждение синего осадка; при действии избытка щелочи он превращается в розовый гидроксид Co^{2+}. При окислении $Co(OH)_2$ образуется $Co(OH)_3$ бурого цвета. Быстро ли происходит эта реакция в присутствии кислорода воздуха?

Опыт 5. Получение гидроксида никеля (II)

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор соли никеля (II), добавляют раствор щелочи, содержимое пробирки доводят до кипения. Что наблюдается? Произошли какие-либо изменения в процессе нагревания?

Запись данных опытов 3, 4, 5. Отметить все наблюдаемые эффекты. Объяснить причины их появления. Сравнить устойчивость на воздухе $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$. Записать все уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Опыт 6. Свойства гидроксида кобальта (II)

Выполнение работы. В пробирке получают осадок $Co(OH)_2$ (см. опыт 4) и приливают к нему раствор пероксида водорода. Объясняют наблюдаемое явление.

Опыт 7. Свойства гидроксида железа (II)

Выполнение работы. К подкисленному серной кислотой раствору соли Fe^{2+} приливают раствор $KMnO_4$. Аналогичный опыт проводят с бихроматом калия. Наблюдают изменение окраски.

Опыт 8. Получение устойчивых солей кобальта (III)

Выполнение работы. В пробирку наливают 0,5 см^3 15 %-ного раствора $CoCl_2$ и добавляют ~ 0,5 см^3 насыщенного раствора NH_4NCS. Наблюдают изменение окраски раствора, обусловленное превращением комплексных ионов $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ в ионы $[Co(NCS)_6]^{2-}$. К раствору добавляют амиловый спирт (пентанол) и пробирку встряхивают. Что наблюдается?

Опыт 9. Качественные реакции на Fe^{2+} и Fe^{3+}

а) *получение турнбулевой сини*

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор соли Fe^{2+} и добавляют раствор $K_3[Fe(CN)_6]$. Отмечают, что наблюдается.

б) *получение берлинской лазури*

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор соли Fe^{3+} и добавляют раствор $K_4[Fe(CN)_6]$. Отмечают, что наблюдается.

в*) получение роданида железа*

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор соли Fe^{3+} и добавляют раствор $KNCS$. Отмечают, что наблюдается.

Запись данных опытов 6 – 11. Отметить все наблюдаемые эффекты. Записать все уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Внимание!

I. При выполнении опытов 9 а и б необходимо помнить, что в этом случае можно получить разные продукты в зависимости от соотношения реагентов:

1) при недостатке $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ образуются осадки синего цвета

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow \underset{\textit{турнбулева синь}}{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}\downarrow$$

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow \underset{\textit{берлинская лазурь}}{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}\downarrow;$$

2) при избытке $K_4[Fe(CN)_6]$ протекает реакция

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + K_4[Fe(CN)_6] = 4KFe[Fe(CN)_6]$$

и образуется коллоидный раствор синего цвета;

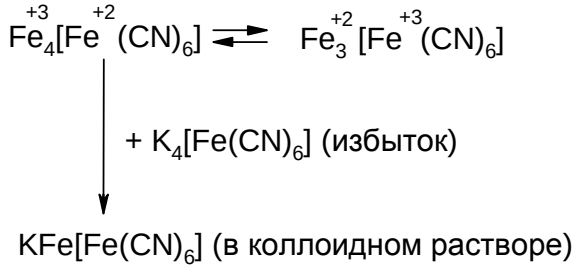
3) кроме этого при определенных условиях может протекать побочная реакция

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+}$$

с образованием примеси турнбулевой сини в опыте 9 б

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

II. В литературе имеются сведения, что в $Fe_3^{+2}[Fe^{+3}(CN)_6]_2$ и $Fe_4^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]_3$ происходит обмен атомами железа между внешней и внутренней сферой, т.е.



Будьте внимательны и наблюдательны при выполнении опытов!

III. Появление красной окраски раствора в опыте 9 в связано с образованием комплексных соединений:

1) при действии разбавленного раствора *KNCS*

$[Fe(H_2O)_m(NCS)_n]Cl_{3-n}$, где $m + n = 6$, $n = 1 \ldots 3$

2) при действии концентрированного раствора *KNCS*

$K_{(n-3)}[Fe(H_2O)_m(NCS)_n]$, где $m+n=6$, $n = 3 \ldots 6$

Лабораторная работа № 10

МЕДЬ И СЕРЕБРО

I. Изучение свойств меди и серебра и их соединений

1.1. Изучение свойств соединений меди

Опыт 1. Получение и свойства гидроксида меди (II)

Выполнение работы. В химическом стакане сливают при перемешивании приблизительно 2 – 3 $см^3$ растворов $CuSO_4$ или любой другой растворимой соли *Cu*(II) и *NaOH*. Осадок гидроксида меди (II) промывают декантацией холодной водой и переносят в четыре пробирки. Первую пробирку осторожно нагревают пламенем горелки. Во вторую пробирку осторожно наливают концентрированный (~30 %-ный) раствор гидроксида натрия, в третью – 2 н раствор хлороводородной кислоты, в четвертую – концентрированный водный раствор аммиака. Что наблюдается в каждом случае?

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения протекающих реакций. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 2. Получение и свойства иодида меди (I)

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор $CuSO_4$ и добавляют раствор иодида калия. Наблюдают осаждение иодида меди (I), окраску которого маскирует выделившийся свободный иод. Для установления окраски осадка добавляют несколько капель раствора тиосульфата натрия. Затем к осадку *CuI* добавляют в избытке раствор тиосульфата натрия. Наблюдают растворение осадка.

Запись данных опыта. Написать в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения протекающих реакций. Объяснить наблюдаемые явления.

Опыт 3. Получение и свойства сульфида меди

Выполнение работы. В пробирку наливают раствор $CuSO_4$ и добавляют раствор Na_2S. Что наблюдается? Испытать действие на полученный осадок растворов аммиака (25 %-ный раствор), щелочи, кислоты (под тягой). Что наблюдается?

Опыт 4. Качественная реакция на Cu^{2+}

Выполнение работы. К раствору $CuSO_4$ добавляют небольшое количество раствора гексацианоферрата (II) калия. Выделяется осадок гексацианоферрата (II) меди (II). Испытывают действие на осадок серной и хлороводородной кислот, раствора гидроксида натрия и водного раствора аммиака. Что наблюдается?

Запись данных опытов 3 *и* 4. Записать в ионно-молекулярной и молекулярной форме все уравнения реакций. Объяснить наблюдаемые явления.

1.2. Изучение свойств серебра и его соединений

При работе с серебром необходимо помнить о ценности его соединений. Следует использовать минимальное количество реактивов, содержащих серебро (не более 3 – 5 капель), все остатки растворов после проведения опытов сливают в специальную склянку, находящуюся в лаборатории (для последующей регенерации серебра).

Опыт 5. Получение гидроксида серебра (I). Получение и свойства оксида серебра (I)

Выполнение работы. В пробирку вносят 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$ и прибавляют в избытке раствор $NaOH$ (или KOH). Наблюдают образование Ag_2O. Чем можно объяснить неустойчивость гидроксида серебра?

Опыт 6. Качественные реакции на Ag^+

Выполнение работы. В две пробирки наливают по 1 – 2 капли раствора $AgNO_3$ и добавляют несколько капель хлороводородной кислоты. Наблюдают выделение белого осадка $AgCl$. В одну пробирку быстро приливают 25 %-ный водный раствор аммиака, а в другую – насыщенный раствор тиосульфата натрия. Что наблюдается? Опыты проводят быстро, т.к. $AgCl$ на свету неустойчив.

Запись данных опытов 5 *и* 6. Написать в молекулярной и ионной форме уравнения протекающих реакций. Объяснить наблюдаемые явления. Какая из реакций этого опыта имеет большое практическое значение? Почему?

II. Эксперимент 7. Получение основного карбоната меди

Основный карбонат меди получается в виде суспензии по реакции

$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Выполнение работы. В фарфоровой ступке тщательно перемешивают 25 г сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 19 г бикарбоната натрия (вещества

предварительно следует тонко растереть). Полученную смесь небольшими порциями при интенсивном перемешивании вносят в 200 мл кипящей воды. В результате выделения CO_2 раствор вспенивается, поэтому очередную порцию смеси вносят после того как поверхность воды освободится от пены. Смесь кипятят 10 – 15 мин.

После отстаивания выпавший осадок промывают с водой декантацией, отфильтровывают на воронке Бюхнера, сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, затем в сушильном шкафу при 80 – 100 °С, взвешивают. Рассчитывают выход продукта (в процентах).

Раствор, полученный при растворении пробы осадка в водном растворе аммиака, делят на две части и испытывают действие на этот раствор азотной кислоты и раствора иодида калия. Что наблюдается?

При составлении лабораторного практикума использовалась следующая литература:

1. Захаров, Л.Н. Начала техники лабораторных работ / Л.Н. Захаров; под ред. Х.В. Бальяна. – Л.: Химия, 1981.
2. Практикум по неорганической химии / под ред. А.Ф. Воробьева и С.И. Дракина. – М.: Химия, 1984.
3. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – М.: Химия, 1984.
4. Практикум по неорганической химии / под ред. В.И. Спицына. – М.: Изд-во Мос. ун-та, 1976.
5. Руководство к лабораторным работам по общей и неорганической химии / под ред. Ф.Я. Кульба. – Л.: Химия, 1976.

ЛИТЕРАТУРА,
рекомендуемая для самостоятельной работы

Основная

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1981, 1988, 1998, 2000, 2001, 2002, 2004.
2. Карапетьянц, М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – М.: Химия, 1981, 2000.
3. Лидин, Р.А. Задачи по неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Высш. шк., 1990.
4. Свиридов, В.В. Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. – Минск: Университетское, 1991 и др. годы издания.
5. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх. – М.: Высшая школа, 1984, 1985.
6. Практикум по общей и неорганической химии / под ред. А.Ф. Воробьева, С.И. Дракина. – М.: Химия, 1984.
7. Новікаў, Г.І. Асновы агульнай хіміі / Г.І. Новікаў, І.М. Жарскі. – Мінск: Выш. шк., 1995.
8. Лидин, Р.А. Задачи по общей и неорганической химии / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: ВЛАДОС, 2004.

Дополнительная

1. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Высш. шк., 1997.
2. Степин, Б.Д. Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994.
3. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 1996 и др. годы издания.
4. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: В 3-х т. / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1965 и др. годы издания.
5. Лидин, Р.А. Основы номенклатуры неорганических веществ / Р.А.. Лидин [и др.]. – М.: Химия, 1983.
6. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия: В 3-х т. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
7. Реми, Т. Курс неорганической химии: В 2-х т. / Т. Реми. – М.: Мир, 1973 – 1974.
8. Свойства неорганических соединений: справ. / А.И. Ефимов [и др.]. – Л.: Химия, 1983.
9. Шрайвер, Э. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1/ Э. Шрайвер, П. Эткинс; пер. с англ. М.Г. Розова, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. – М.: Мир, 2004.

Полудлинная 18-клеточная периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

группы / периоды	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	**(H)**														1 **H** 0,053	2 **He** 0,029
2	3 **Li** 0,157	4 **Be** 0,108									5 **B** 0,084	6 **C** 0,065	7 **N** 0,052	8 **O** 0,045	9 **F** 0,039	10 **Ne** 0,035
3	11 **Na** 0,18	12 **Mg** 0,137									13 **Al** 0,143	14 **Si** 0,116	15 **P** 0,096	16 **S** 0,085	17 **Cl** 0,073	18 **Ar** 0,069
4	19 **K** 0,216	20 **Ca** 0,169	21 **Sc** 0,157	22 **Ti** 0,148	23 **V** 0,14	24 **Cr** 0,145	25 **Mn** 0,128	26 **Fe** 0,123	27 **Co** 0,118	28 **Ni** 0,114	29 **Cu** 0,119	30 **Zn** 0,107	31 **Ga** 0,125	32 **Ge** 0,109	33 **As** 0,098	34 **Se** 0,092	35 **Br** 0,087	36 **Kr** 0,08
5	37 **Rb** 0,229	38 **Sr** 0,184	39 **Y** 0,169	40 **Zr** 0,159	41 **Nb** 0,159	42 **Mo** 0,152	43 **Tc** 0,139	44 **Ru** 0,141	45 **Rh** 0,136	46 **Pd** (0,058)	47 **Ag** 0,129	48 **Cd** 0,118	49 **In** 0,138	50 **Sn** 0,124	51 **Sb** 0,114	52 **Te** 0,111	53 **I** 0,107	54 **Xe** 0,099
6	55 **Cs** 0,252	56 **Ba** 0,206	57 **La** 0,192	72 **Hf** 0,148	73 **Ta** 0,141	74 **W** 0,138	75 **Re** 0,136	76 **Os** 0,127	77 **Ir** 0,123	78 **Pt** 0,122	79 **Au** 0,118	80 **Hg** 0,113	81 **Tl** 0,132	82 **Pb** 0,122	83 **Bi** 0,112	84 **Po** 0,121	85 **At** 0,114	86 **Rn** 0,11
7	87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac** 0,19	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110	111	112						

Лантаноиды	58 **Ce** 0,197	59 **Pr** 0,194	60 **Nd** 0,191	61 **Pm** 0,188	62 **Sm** 0,185	63 **Eu** 0,182	64 **Gd** 0,171	65 **Tb** 0,177	66 **Dy** 0,175	67 **Ho** 0,172	68 **Er** 0,17	69 **Tm** 0,168	70 **Yb** 0,165	71 **Lu** 0,155
Актиноиды	90 **Th** 0,179	91 **Pa** 0,18	92 **U** 0,178	93 **Np** 0,182	94 **Pu** 0,178	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **Es**	100 **Fm**	101 **Md**	102 **No**	103 **Lr**

Примечание. Рядом с элементами указаны орбитальные радиусы атомов в нанометрах.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие ... 3
Конспект лекций ... 5
Введение ... 6
Тема 1. s-Элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева ... 19
Тема 2. p-Элементы III группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 40
Тема 3. p-Элементы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 58
Тема 4. p-Элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 81
Тема 5. p-Элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 109
Тема 6. Водород ... 135
Тема 7. p-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 142
Тема 8. p-Элементы VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева ... 161
Тема 9. d-Элементы. Подгруппы скандия и титана ... 171
Тема 10. Подгруппы ванадия и хрома ... 185
Тема 11. Подгруппа марганца ... 203
Тема 12. Семейство железа. Платиновые металлы ... 216
Тема 13. Подгруппы меди и цинка ... 234
Тема 14. f-Элементы. Лантаноиды и актиноиды ... 250
Литература ... 268
Методические материалы для подготовки к практическим занятиям и лабораторным работам ... 269
Методические материалы к практическим занятиям ... 270
Лабораторный практикум по неорганической химии ... 323
Лабораторная работа № 1. s-Металлы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева ... 327
Лабораторная работа № 2. Бор и алюминий ... 330
Лабораторная работа № 3. Углерод, кремний, олово, свинец ... 334
Лабораторная работа № 4. Азот ... 340
Лабораторная работа № 5. Фосфор и элементы подгруппы сурьмы ... 343
Лабораторная работа № 6. Сера ... 346
Лабораторная работа № 7. Галогены ... 349
Лабораторная работа № 8. Хром, молибден, вольфрам ... 352
Лабораторная работа № 9. Марганец, железо, кобальт, никель ... 355
Лабораторная работа № 10. Медь и серебро ... 358
Литература, рекомендуемая для самостоятельной работы ... 361

Учебное издание

ГАЛУШКОВ Павел Акимович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс
для студентов специальности 1-48 01 03
«Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов»

Редактор *Г.А. Тарасова*
Дизайн обложки *В.А. Виноградовой*

Подписано в печать 30.09.09. Формат 60x84 1/16. Гарнитура Таймс. Бумага офсетная. Ризография. Усл. печ. л. 21,12. Уч.-изд. л. 20,34. Тираж 100 экз. Заказ 1632.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

ЛИ № 02330/0548568 от 26.06.2009 ЛП № 02330/0494256 от 27.05.2009

211440 г. Новополоцк, ул. Блохина, 29