

**А.К. Молодкин, Н.Я. Есина**

# **ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IA–VIIIА ГРУПП**

*Учебное пособие  
для химических специальностей ВУЗов*

**Москва  
Российский университет дружбы народов  
2016**

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1  
М75

Утверждено  
РИС Ученого совета  
Российского университета  
дружбы народов

Рецензент –  
зав. кафедрой общей химии  
Московского педагогического государственного университета  
доктор химических наук, профессор *Г.З. Казиев*

**Молодкин, А. К.**

М75 Химия элементов IA–VIIIA групп : учебное пособие для химических специальностей ВУЗов / А. К. Молодкин, Н. Я. Есина. – Москва : РУДН, 2016. – 182 с. : ил.

ISBN 978-5-209-06947-8

В книге изложены современные представления о неорганической химии элементов IA–VIIIA групп Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева.

Содержание пособия соответствует программе курса «Неорганическая химия» для студентов ВУЗов, обучающихся по направлению 050101 – «Химия».

В основе пособия – лекции по неорганической химии, которые читаются с 1973 г. студентам I курса специальности «Химия» в РУДН (факультет физико-математических и естественных наук, кафедра неорганической химии).

*Издание подготовлено при участии О.И. Андреевой, М.Н. Курасовой*

УДК 546(075.8)  
ББК 24.1

ISBN 978-5-209-06947-8

© Молодкин А.К., Есина Н.Я., 2016

© Российский университет дружбы народов, Издательство, 2016

## ПРЕДИСЛОВИЕ.

В учебнике дано изложение современных основ неорганической химии элементов IA – VIIIA групп Периодической Системы Д.И. Менделеева.

Содержание учебника соответствует программе курса «Неорганической химии» по направлению 510500 - «Химия».

Основой учебника являются лекции по неорганической химии, которые читаются с 1973 года студентам I курса специальности «Химия» в РУДН (факультет физико-математических и естественных наук, кафедра неорганической химии).

Материал изложен по единой схеме: в начале каждой главы, каждой группы элементов рассмотрены особенности элементов данной группы и их значение, затем приведены исторические сведения (открытие элементов и истоки их названий). Далее дана характеристика элементов (основные свойства атомов (электронные конфигурации, степени окисления, атомные и ионные радиусы, энергии ионизации, сродство к электрону, электроотрицательности и др.) и простых веществ (физические и химические свойства)). Затем рассматривается распространенность элементов в природе, основные природные соединения (минералы), методы получения в элементарном состоянии и применение элементов. Заканчивается каждая глава обсуждением наиболее характерных соединений, методов их получения, свойств, в том числе и окислительно-восстановительных, строения, применения и важности соединений для биологической жизни.

Каждая глава включает сводную таблицу с основными свойствами элементов.

Материал по химии элементов изложен на базе теоретического фундамента неорганической химии и с учетом многолетнего опыта преподавания неорганической химии сотрудниками кафедры неорганической химии РУДН. Предполагается, с учетом характера преподавания, что студенты, переходя к изучению химии элементов, ознакомились и усвоили фундаментальные основополагающие положения и законы неорганической химии в рамках программы для студентов специальности «Химия» Российского университета дружбы народов.

Читатели должны быть знакомы с основами строения атомов, химической связи и строения веществ в твердом состоянии, с основами химической термодинамики, кинетики и равновесия, с поведением веществ в растворах и с основами электрохимии, с окислительно-восстановительными химическими реакциями, электродными потенциалами и особенностями электролитических процессов в растворах и расплавах. Наконец, читатель должен владеть общими положениями координационной химии, химии комплексных соединений, иметь представление об особенностях комплексных соединений, их типах, о центральном атоме, лигандах, внутренней и внешней сферах, об изомерии и строении комплексов, о константах их образования.

Авторы весьма признательны О.И. Андреевой и М.Н. Курасовой и за неоценимую помощь в подготовке пособия к изданию.

Замечания и предложения читателей по улучшению характера изложения материала просьба направлять по адресу:

117198, Москва, улица Миклухо-Маклая, 6

Российский Университет дружбы народов

Кафедра неорганической химии.

Они с благодарностью будут приняты при дальнейшем совершенствовании пособия.

## Условные обозначения и сокращения.

$A_r$ – относительная атомная масса	АС – агрегатное состояние при СУ.
$C_p$ – теплоёмкость изобарическая (при постоянном давлении), Дж/(моль·К)	Б.Г. – благородные газы
$d_r$ – плотность газа, г/л	б.з. – без запаха
$d_{ж}$ – плотность жидкого вещества, г/л	бв. – безводный
$d_{тв}$ – плотность твердого вещества, г/см <sup>3</sup>	бел. – белый
$e^-$ – электрон	бур. – бурый
$E_a$ – энергия активации, кДж/моль	бц. – бесцветный
$E_d$ – энергия диссоциации, кДж/моль	в-ва – вещества
$E_{м.м.в.}$ – энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	взрыв. – взрывается
$H_nA$ – кислота	влажн. – влажный
$H_nA:$ – взаимодействие с кислотами	ВМКОС – высокомолекулярные кремнийорганические соединения (силиконы)
$h\nu$ – квант света, в уравнении реакции – указание на протекание хим. реакции при облучении (освещении)	возг. – возгоняется
$K_w$ ( $K_w$ ) – ионное произведение воды ( $K_w=10^{-14}$ , при 22 °С)	вос. – восстановитель, восстановительные свойства
$K_i$ – константа ионизации	Г – галогены (МГ – галогениды)
$K_k$ ( $K_a$ ) – константа кислотной ионизации	Г – гига= $10^9$
$K_o$ ( $K_b$ ) – константа основной ионизации	г. – газ
$K_s$ – константа автопротолиза	гекс. – гексагональная
$l$ – длина связи, нм, Å	гигр. – гигроскопичный
$M_r$ – относительная молекулярная масса	гидр. – гидролизуется, гидролиз
$p$ – давление, кПа	гор. – горячий
$r_{ат}$ – атомный (металлический) радиус, нм	ГПС – гетерополисоединения
$r_{э^{n+}}$ – ионный радиус, нм	гр. – группа
$S_{H_2O}$ – растворимость в воде (г/100 г H <sub>2</sub> O)	ДМ – диамагнитность
$S^o$ – стандартная энтропия, Дж/(моль·К)	Ж – жесткость воды
$T_{1/2}$ – период полураспада радиоактивного изотопа	ж. – жидкость
$T_{возг}$ – температура возгонки	желт. – желтый
$T_{воспл}$ – температура воспламенения	желтов. – желтоватый
$T_{зам}$ – температура замерзания	ИМС – интерметаллические соединения
$T_k$ – температура кипения	ИЗПС – изополисоединения
$T_{крит}$ – критическая температура	К – кратность связи
$T_{пл}$ – температура плавления	к., к-та – кислота
$T_{раз}$ – температура разложения	к.>о. – кислотные свойства больше основных
$V_m$ – мольный (атомный) объём, см <sup>3</sup>	кат. – катализатор
$\Delta G_f^o$ – стандартная энергия образования Гиббса, кДж/моль	Кларк – распространенность элемента в земной коре, масс. доли, %
$\Delta H_f^o$ – стандартная энтальпия образования, кДж/моль	конц. – концентрированный
$\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления, кДж/моль	коричн. – коричневый
$\Delta H_{исп}$ – энтальпия испарения, кДж/моль	КР – кристаллическая решетка
$\Delta H_{гидр.}^o \text{ Э}^+$ – энтальпия гидратации иона $\text{Э}^+$ , кДж/моль	кр. – кристалл, кристаллический
$\Phi_{э^{n+}/э}^o$ – стандартный электродный потенциал, В	красн. – красный
ам., аморфн. – аморфный	КС – комплексное соединение
амф. – амфотерный, амфотерность	куб. – кубическая
АО – атомные орбитали	КХС – ковалентные химические связи
	КЧ – координационное число
	л. вз. – легко взаимодействует
	л. гидр. – легко гидролизуется
	л. разл. – легко разлагается
	М – металл, М: – отношение к металлам
	м.р. – малорастворимый
	макс. – максимальный
	МОН – основания, щелочи
	МОН: – отношение к основаниям

МОС – металлоорганические соединения  
 н.р. - нерастворим  
 н.у. – нормальные условия ( $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (273,15 К),  $p=101,325\text{ кПа}$  (1 атм.))  
 нас. – насыщенный  
 неуст. – неустойчивый  
 НМ – неметалл  
 НМ: - отношение к неметаллам  
 о. - основание, основные свойства  
 о.>к. основные свойства больше кислотных  
 ОВР - окислительно-восстановительные реакции  
 ок. – окислитель  
 орг. – органический  
 особ. -особенно  
 ОТ ( $C_{ал}=10$ ) – относительная твердость (по шкале Мооса)  
 ОТЛР ( $Hg=1$ ) – относительное температурное линейное расширение  
 ОТП ( $Hg=1$ ) – относительная теплопроводность  
 оч. разб - очень разбавленный  
 ОЭП ( $Hg=1$ ) – относительная электропроводность  
 п.н.р. - практически нерастворим  
 ПДК - предельно допустимая концентрация химического вещества:  
     ПДК в – в воде водоема, мг/л  
     ПДК п – в почве, мг/кг  
     ПДК р.з. – в воздухе рабочей зоны, мг/м<sup>3</sup>  
     ПДК с.с. – среднесуточная концентрация в воздухе населенных мест, мг/м<sup>3</sup>  
 ПМ – парамагнитность  
 пр-во – производство  
 ПС - Периодическая Система  
 ПЭ -переходные элементы  
 р., р-р – раствор  
 разб. – разбавленный  
 разл. – разлагается  
 распл. – расплав  
 РЗЭ - редкоземельные элементы  
 с. – сильный  
 с. ок - сильный окислитель  
 $C_{ал}$  - углеродная модификация (алмаз)  
 $C_{гр}$  - углеродная модификация (графит)  
 сер. - серый  
 СЗТН – сечение захвата тепловых нейтронов, барн (барн= $10^{-24}$  см)  
 сл. – слабый  
 сл. ок. - слабый окислитель  
 СО - степень окисления  
 ср. конц. - средней концентрации  
 стабилиз. - стабилизация  
 СУ – стандартные условия ( $25^{\circ}\text{C}$  (298К),  $101,325\text{ кПа}$ ,  $C=1\text{ моль/л}$ )

СЭ - сродство к электрону  
 т.р. – труднорастворимый  
 тв. – твердый  
 тв. в-во - твердое вещество  
 термич. - термический  
 ТКЛР – тепловой коэффициент линейного расширения,  $K^{-1}$   
 ТП – теплопроводность, Вт/(м·К)  
 фиол. – фиолетовый  
 х. св - химические связи  
 х.р. - хорошо растворим  
 хим. акт. - химическая активность  
 хол. – холодный  
 черн. - черный  
 щ. – щелочь  
 Щ.З.М. - щелочноземельные металлы  
 Щ.М. - щелочные металлы  
 Э – элемент  
 ЭГ – галогенид  
 ЭИ - энергия ионизации  
 ЭК - электронная конфигурация  
 эл. - электрический  
 ЭлС – электрическое сопротивление, Ом·м  
 ЭН - гидрид  
 ЭО – электроотрицательность по шкале Оллреда, в скобках по шкале Полинга  
 ЭОН - гидроксид

Ⓐ - анод

Ⓚ - катод

↑T – нагревание, реакция идет при нагревании.  
 ↓T – понижение температуры, реакция идет при понижении температуры.  
 → ↑ - в данном направлении увеличивается (возрастает) обсуждаемая характеристика  
 → ↓ - в данном направлении уменьшается обсуждаемая характеристика  
 ≠> - реакция (процесс) не идет.  
 → - в тексте указывает на следствие, вытекающее из предыдущего положения, или на химическую аналогию  
 ↓ - выпадение осадка  
 ↑ - образование летучего соединения

# Глава 1. ВОДОРОД $_1\text{H}$ .

## 1.1. ОСОБЕННОСТИ.

Первый элемент П.С. элементов Д.И. Менделеева. Самый простой состав атома ( $1^1_1\text{p}+1\bar{\text{e}}$ ). Самая простая ЭК -  $1s^1$ . Отсутствие экранирования валентного электрона и отсутствие химических аналогов. Частичная аналогия наблюдается с Э IА группы в состоянии  $\text{H}^+$  и Э VIIА группы в состоянии  $\text{H}^-$ .

Но!  $\text{H}^+$  (голый протон  $^1_1\text{p}$ ) имеет чрезвычайно малый радиус  $10^{-5}$  (в  $10^4$  раз меньше размеров атома) по сравнению с катионами всех элементов и чрезвычайно высокое поляризующее действие.

Водород образует разнообразные формы химических связей: водородные связи ( $\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ ,  $\text{H}\cdots\text{OH}_2$  и др.), играющие особую роль в биологических процессах; водородные мостиковые связи в электрон-дефицитных молекулах ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{V}_4\text{H}_{10}$  и др.); различные химические связи в соединениях с металлами; от ионного, ковалентного до металлического типа. Водород имеет особый вид аллотропии (по спину ядер!) и значительное различие в свойствах изотопов (протия, дейтерия и трития), образует самое большое число соединений.

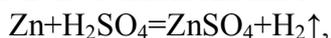
Водород – самый распространенный элемент во Вселенной. На земле по массе занимает 10 место, а по количеству атомов – второе. Основные вещества, содержащие водород: вода, глины, различные минералы, углеводороды (нефть, горючие природные газы, растительные и животные организмы).

Чрезвычайно большая роль водорода, воды и природных углеводородов в биологической жизни, химической технологии, металлургии, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, в геологических процессах и научных исследованиях. Водород – хороший восстановитель и лучшее топливо (продукт горения – чистая вода).

## 1.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

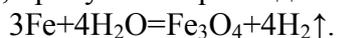
1. Еще в начале XVI века Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (Парацельс) (1493-1541, родился в Швейцарии) – основоположник иатрохимии (врачебной химии) подметил, что при действии на железо серной кислотой выделяется горючий газ.

2. В 1766г. Генри Кавендиш (1731-1810, родился в Ницце) – английский химик и физик, основоположник химии газов, получил этот газ по реакции:



обнаружил его способность к горению, назвал его «горючим воздухом» и определил плотность газа.

3. Антуан Лоран Лавуазье (1743-1794) – французский химик, в 1783г. получил горючий газ, пропуская пары воды через раскаленный ружейный ствол:



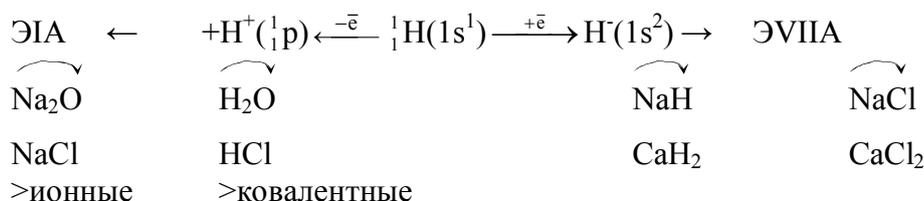
Установив, что выделяющийся газ при взаимодействии с кислородом образует воду, назвал его водородом (от греческого «рождающий воду»).

## 1.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

Положение в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева.

1. Водород – первый элемент в П.С., элемент I-го периода, самого короткого периода, состоящего всего из двух элементов: H и He. В атоме водорода всего один электрон. Электронная конфигурация –  $1s^1$ . Нет экранирования валентного электрона от ядра. Отсюда самый малый радиус атома  $r_{\text{ат}}=0,078$  нм. Это обуславливает высокую энергию ионизации (ЭИ=13,6 эВ) и сравнительно высокую электроотрицательность (ЭО=2,1) табл.1.1. По этим параметрам элемент водород – неметалл.

2. Проявляет сходство с элементами IА-группы в состоянии катиона  $\text{H}^+$  и элементами VIIА-группы П.С. в состоянии аниона  $\text{H}^-$ .



В качестве простого вещества (молекулярный водород  $\text{H}_2$ ), проявляет сходство с Э VIIA-гр., но при низкой температуре и высоком давлении переходит в металлическое состояние:



3. Изотопы водорода. Особенность – большая разница в массах и свойствах.

изотоп	ядро	содержание, %
Протий $^1_1\text{H}$	$^1_1\text{p}$	99.98
Дейтерий $^2_1\text{H}$ , ( $^2_1\text{D}$ )	$^1_1\text{p} + ^1_0\text{n}$	~ 0.02
Тритий $^3_1\text{H}$ , ( $^3_1\text{T}$ )	$^1_1\text{p} + 2^1_0\text{n}$	следы

Массы H:D:T=1:2:3

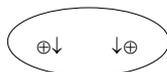
4. Характерно разнообразие простых веществ: H, D, T,  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$ , HD, HT, DT.

5. Характерен особый вид аллотропии – по спину ядер.

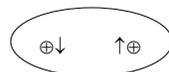
↓ ↓ o- $\text{H}_2$  (ортоводород)

↓ ↑ p- $\text{H}_2$  (параводород)

**СУ:**



~ 75%



~ 25%

6. Физические свойства природного молекулярного водорода  $\text{H}_2$ .

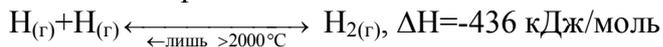
6.1 Газ без цвета, запаха, вкуса. Самое легкое вещество, плотность  $d_{\text{тв}} = 0,08 \text{ г/см}^3$ . Водород в ~ 14,5 раз легче воздуха (~ 0,09 г/л и ~ 1,29 г/л).

6.2 Молекула  $\text{H}_2$  прочная, имеет малые размеры, малую массу. Между молекулами действуют слабые дисперсионные силы.

6.3 Отсюда низкие  $T_{\text{пл}} \sim -259^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{к}} -253^\circ\text{C}$ , и малая растворимость в воде ~ 2V/100V  $\text{H}_2\text{O}$ . Водород хорошо растворим в металлах: Pd, Ni, Pt, Fe; ~ 700-900 V/1V Pd.

7. Химические свойства водорода.

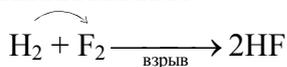
7.1 Высокая энергия связи H – H :



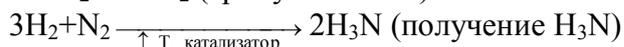
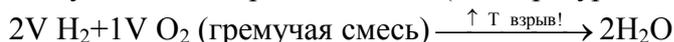
7.2 Высокая прочность и малая деформация молекул водорода обуславливают малую химическую активность в обычных условиях (большая  $E_a$  – энергия активации). Соединяется лишь с  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$  (hv). При нагревании водород химически активен и взаимодействует с металлами (M) и неметаллами (NM).

7.3 Водород может быть восстановителем и окислителем:

Восстановитель, соединения  $\text{H}^+$ , соединения с элементами с ЭО > 2,1:

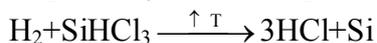
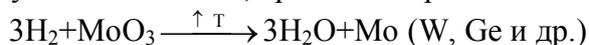


используется для сварки металлов (температура ~ 2600°C) и плавки  $\text{SiO}_2$

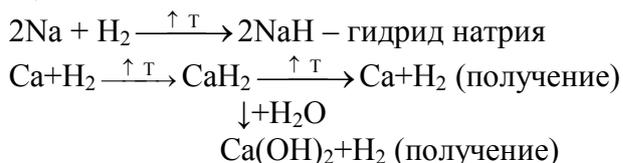


Но!  $\text{H}_2 + \text{V} (\text{C, Si} \dots) \neq \text{>}$

Водород – сильный восстановитель и широко используется в промышленности при получении металлов, кремния и др. веществ:



Окислитель. Соединения H (гидриды), соединения с элементами, чья ЭО < 2.



$\text{NaH} + \text{AlH}_3 \rightarrow \text{Na[AlH}_4\text{]}$  и другие

$\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Na[AlH}_4\text{]}$  – сильные восстановители.

В зависимости от ЭО элемента изменяется характер соединения с водородом:

$\text{NaH}$ , $\text{CaH}_2$	$\text{B}_2\text{H}_6$ , $(\text{AlH}_3)_n$ , $\text{CH}_4$ , $\text{SiH}_4$ , $\text{AsH}_3$	d и f металлы: $\text{VH}$ , $\text{NbH}$ , $\text{TiH}$ , $\text{TiH}_2$ и др.
ионные, сильные восстановители	ковалентные	металлоподобные

8. Атомарный водород H. Очень активен:  $2\text{H} + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{СУ легко!}} \text{H}_2\text{O}$  (аналогично  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$  и др.).  $\text{H}_{(r)} + \text{H}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{2(r)} + \text{Q}$ ,  $\Delta H_f^0 = -436$  кДж/моль; (температура ~ 3500°C) – используется для сварки металлов.

Нахождение в природе. Водород – самый распространенный элемент во вселенной. Он составляет значительную часть массы солнца и большинства звезд. Водород обнаружен в составе комет, газовых туманностей и межзвездного газа. Термоядерные реакции с участием водорода, протекающие в недрах солнца и звезд, являются источником колоссального количества энергии, излучаемого звездами в космическое пространство.

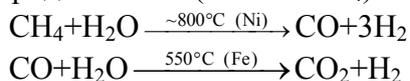
На земле водород является составной частью воды (~ 9% от всего количества водорода), глины, различных минералов, каменного и бурого угля, нефти, природных газов, растительных и животных организмов. В свободном состоянии водород встречается в ограниченных количествах в вулканических газах, в верхних слоях атмосферы (часто в ионизированном состоянии).

Содержание водорода в земной коре (кларк водорода, %) составляет 0,152 масс. долей, %. По массе водород занимает 10-е место по распространенности (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, H), а по количеству атомов (17%) – 2-ое (1-е место занимает кислород).

Земная кора включает: литосферу (твердую оболочку на глубину до 17 км), гидросферу (вода морей, океанов, озер и рек) и атмосферу (воздушную оболочку на высоту до 15 км). Содержание элементов в земной коре оценивается в массовых или атомных долях выраженных в %, которые называют “кларками” по имени Ф.У. Кларка (американского геохимика, который в 1889 г. впервые подсчитал распространенность 10-ти элементов).

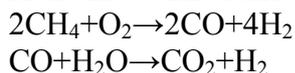
Получение:

1. Основным промышленным методом получения водорода является конверсия природного газа (метана  $\text{CH}_4$ ):

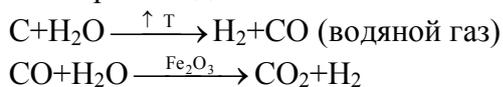


При отсутствии катализаторов (Ni и Fe) процесс возможен лишь при 1200°C.

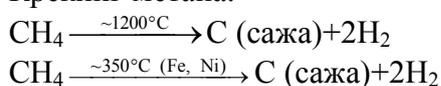
2. Неполное окисление углеводородов:



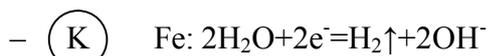
3. Конверсия водяного газа:



4. Крекинг метана.



5. Чистый водород получают электролизом воды с добавками NaOH или KOH для увеличения электропроводности:



6. Лабораторные методы:

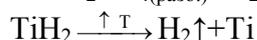
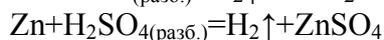
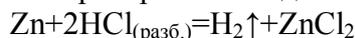


Таблица 1.1 Водород.

Характеристика	Значение	
Аг	1,00794(9)	
ЭК	1s <sup>1</sup>	
СО	-I, 0, +I	
r <sub>H</sub> , нм	0,078	
r <sub>H<sup>+</sup></sub> , нм	10 <sup>-5</sup>	
r <sub>H<sup>-</sup></sub> , нм	0,154	
V <sub>m</sub> , см <sup>3</sup>	13,26 (11 К)	
ЭИ <sub>H</sub> → H <sup>+</sup> , кДж/моль	эВ	13,6
		1312,0
СЭ <sub>H</sub> → H <sup>-</sup> , кДж/моль	эВ	0,75
		72,8
ЭО	– (2,1)	
Кларк, ат. доли, %	17	
Кларк, % (место)	0,152 (10)	
Атмосфера, об. %	0,53·10 <sup>-4</sup>	
Изотопы (%)	<sup>1</sup> H (99,985) Протий	
	<sup>2</sup> H, ( <sup>2</sup> D) (0,015) Дейтерий	
	<sup>3</sup> H, ( <sup>3</sup> T) (0) T <sub>1/2</sub> = 12,26 года	
	Тритий	
Массы H:D:T	1:2:3	
Аллотропия H <sub>2</sub> по спину ядер атомов водорода	↓↓ о-Н <sub>2</sub> ортоводород ~75% ↓↑ п-Н <sub>2</sub> параводород ~25% при 25 °С.	
Открытие	год	1766
	автор	Г. Кавендиш
	страна	Англия, Лондон
Название	От греческого: порождающий воду	
АС	газ	
Цвет, запах	бц., б.з.	

Характеристика	Значение
КР(КЧ)	ГПУ(12)
	К (Г→К 4,5К)
	Т
d <sub>r</sub> , г/см <sup>3</sup> (11К)	0,076
d <sub>ж</sub> , г/см <sup>3</sup> (при Т <sub>к</sub> )	0,0709
d <sub>r</sub> , г/л (273К)	0,08988
T <sub>пл</sub> , °С	-259,1
T <sub>к</sub> , °С	-252,9
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , H <sub>2(г)</sub> , ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> , H <sub>2(г)</sub> , кДж/моль	0
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , H (г), кДж/моль	217,965
ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> , H (г), кДж/моль	203,247
ΔH <sub>пл</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	0,116
ΔH <sub>исп</sub> , кДж/моль	0,88
ΔH <sub>дис</sub> H <sub>2</sub> ., кДж/моль	436
Φ <sub>2H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> (к), В	± 0,00
Φ <sub>2H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub></sub> <sup>0</sup> (щ), В	-0,828
Φ <sub>H<sub>2</sub>/2H<sup>-</sup></sub> <sup>0</sup> , В	-2,25
S <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2V/100V H <sub>2</sub> O
S <sub>Pd</sub>	~ 900V/1V Pd
тройная точка, К	13,96
T <sub>крит</sub> , К	33,2
P <sub>крит</sub> , кПа	1297
объём крит., см <sup>3</sup> /моль	65,0
Биологическая роль	макроэлемент, входит в состав H <sub>2</sub> O, белков, ДНК, ферментов, гормонов, витаминов и многих др. биосоединений
Содержание в организме человека (на 70 кг массы)	7 кг
Содержание в организме человека H <sub>2</sub> O, %	65-67
Токсичность	нетоксичен

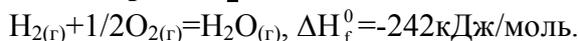
Практическое применение H<sub>2</sub> и H:

1. Получение Mo, W, Re, Ge, Si и др., CH<sub>3</sub>OH, H<sub>3</sub>N, HCl, NaN, CaH<sub>2</sub> и др.
2. Сварка металлов, плавка металлов и кварца.
3. Охлаждение трансформаторов.
4. Гидрогенизация жиров, нефти.
5. В качестве топлива и как реагент в топливных элементах – химических источниках электрической энергии.

6. Синтез гидридов металлов – компонентов ракетных топлив, восстановителей в металлургии, в химическом синтезе.

#### 1.4. СОЕДИНЕНИЯ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ.

##### Оксид водорода H<sub>2</sub>O.

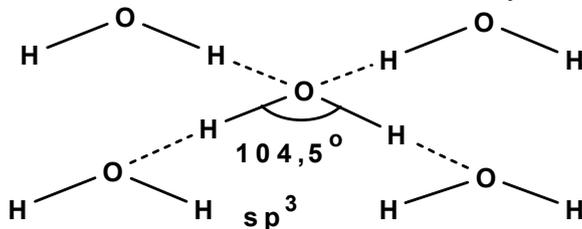


Молекула H<sub>2</sub>O прочная, начинает разлагаться лишь при нагревании выше 2000°C, полярная  $\mu = \sim 6,1 \cdot 10^{-30}$  Кл·м (1,84D).

##### Физические свойства.

Полярная жидкость без цвета, запаха и вкуса. Не проводит электрический ток. Хороший полярный растворитель. Точка плавления T<sub>пл</sub>=0°C, T<sub>к</sub>=100°C. Сильные водородные связи обуславливают следующие аномалии воды:

1. Ассоциирована (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>
2. T<sub>к</sub> H<sub>2</sub>O >> T<sub>к</sub> (H<sub>2</sub>S – H<sub>2</sub>Te)
3. Максимальная теплоемкость среди жидкостей – 4,184 Дж (1Кал)/(моль·град)
4. Плотность льда d<sub>льда</sub>=0,92 < d<sub>H<sub>2</sub>O(ж)</sub>=1; V<sub>льда</sub> > V<sub>H<sub>2</sub>O(ж)</sub>
5. Максимальная плотность при 4°C. (0 – 4)°C – разрыв водородных связей и d↑ (возрастает); >4°C за счет теплового движения плотность d↓ уменьшается.



##### Вода H<sub>2</sub>O – стандарт:

1. T<sub>пл</sub> H<sub>2</sub>O → 0°C.
2. T<sub>к</sub> H<sub>2</sub>O → 100°C.
3. 1см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O (1 мл) (4°C) → 1г. (грамм)
4. Q (тепло) для нагревания 1г H<sub>2</sub>O с 15 до 16°C → 4,184Дж (1Кал).

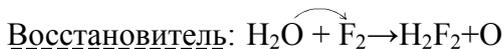
##### Распространенность в природе.

Вода – самое распространенное вещество на земле. Содержание ее составляет ~ 2·10<sup>18</sup> т. Основные изотопные разновидности: H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, D<sub>2</sub><sup>16</sup>O, T<sub>2</sub><sup>16</sup>O, H<sub>2</sub><sup>17</sup>O, D<sub>2</sub><sup>17</sup>O, T<sub>2</sub><sup>17</sup>O, H<sub>2</sub><sup>18</sup>O, D<sub>2</sub><sup>18</sup>O, T<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

##### Химические свойства.

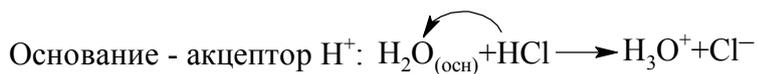
Химически активная (2 пары электронов, большая полярность):

1. Легко образует гидраты и аквакомплексы: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O, Xe·6H<sub>2</sub>O (46Xe:8H<sub>2</sub>O ~5.75), [Cu(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Al(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>.
2. Легко взаимодействует с активными оксидами:  
CaO+H<sub>2</sub>O=Ca(OH)<sub>2</sub>+Q,  
P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>+6H<sub>2</sub>O=4H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
3. Может быть окислителем и восстановителем:

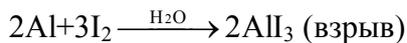


4. Может быть кислотой и основанием:

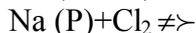




5. Сильные каталитические свойства:

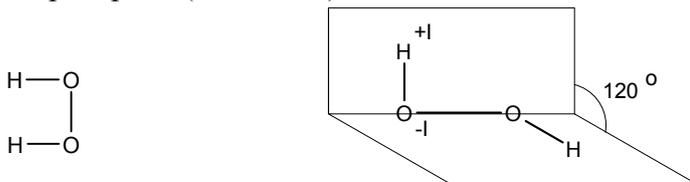


**Без  $H_2O$ :**  $2H_2 + O_2 \neq \text{>}$



**Пероксид водорода  $H_2O_2$ :**

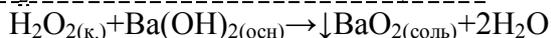
Неустойчивая бесцветная полярная жидкость.  $\mu = 2,1D > \mu_{H_2O} = 1,84$ . Сильные водородные связи.  $T_K = 152^\circ C$ ,  $T_{пл} \sim -0,3^\circ C$ ,  $d = 1,5$ . Молекула неплоская.  $2H_2O_2 \xrightarrow{\text{легко!}} 2H_2O + O_2$ . (3-30)% - пергидроль (медицина).



Раствор  $H_2O_2$  - слабая кислота  $K_{H_2O_2} = 1,5 \cdot 10^{-12}$

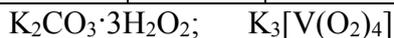


$H_2O_2$  - химически активное вещество:



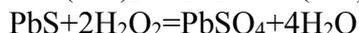
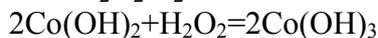
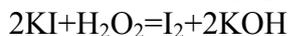
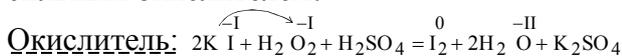
Примеры соединений:

$Na_2O_2$	$BaO_2$	$CrO_5$	$H_2SO_5$ - пероксомоносерная	$H_2S_2O_8$ - пероксодисерная кислота
$\begin{array}{c} Na-O \\   \\ Na-O \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ Ba \end{array}$	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \diagdown \quad / \\ Cr \\ / \quad \backslash \\ O \quad O \end{array}$	$\begin{array}{c} H-O-O-S(=O)_2 \\   \\ H-O \end{array}$	$H-O-SO_2-O-O-SO_2-OH$



Окислительно-восстановительные свойства.

$H_2O_2$  - сильный окислитель, но может быть восстановителем при взаимодействии с сильным окислителем:



Восстановитель:  $H_2O_2 + PbO_2 + 2HNO_3 = O_2 \uparrow + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$

В этом случае всегда выделяется кислород.

Практическое применение:

1. Отбеливание тканей в текстильной промышленности.
2. Дезинфицирующее средство (медицина).
3. Протравка семян в сельском хозяйстве.
4. Консервирование продуктов.
5. Получение пористых материалов.
6. Синтез  $Na_2O_2$  (окислитель).

## Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ IА ГРУППЫ.

${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$	${}^{87}\text{Fr}$
Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий	Франций

### 2.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. Начинают периоды. Имеют большие радиусы и низкие энергии ионизации (ЭИ). Типичные металлы.
2. Na-Cs – большое сходство в свойствах. Li – элемент II периода (малый радиус, слабое экранирование внешних электронов → повышенная ЭИ), отличен от Na – Fr.
3. Самые активные металлы, самые сильные восстановители, особенно цезий. Реагируют практически со всеми элементами. Легко окисляются на воздухе и взаимодействуют с водой (хранить в ампулах или инертных средах).
4. В соединениях только катионы  $\text{Э}^+$  (степень окисления только +I!). Химические связи ионные или сильно полярные. Комплексные соединения нехарактерны.
5. Широкое практическое применение элементов и их соединений в научных исследованиях, в быту, медицине, сельском хозяйстве и промышленности. Na и K относятся к жизненно необходимым элементам. Li, Rb, Cs – физиологически активные элементы. Ряд соединений Li, Na, K – лечебные препараты различного действия.

### 2.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

1. Соли Na и K известны с глубокой древности. Натрий – от арабского «натрон» или «натрун» – моющее средство. Калий от арабского «аль-кали» – едкое начало золы морских растений.
2. Металлы Na и K получены в 1807 г. Гемфри Дэви (Англия, Лондон) электролизом расплавов NaOH и KOH.
3. Li открыт в 1817г. А. Арфведсоном (Швеция, Стокгольм) при анализе минерала петалина –  $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Литий – от греческого «литос» – камень. В 1818г. Гемфри Дэви (Англия, Лондон) получил металлический литий электролизом.
4. Cs (1860), Rb (1861) открыты спектрально Р.В. Бунзеном и Г. Кирхгофом (Германия, Гейдельберг). Рубидий – от латинского «рубидус» – красно-коричневый цвет. Цезий – от латинского «цесиус» – небесно-голубой цвет.
5. Fr выделен из урановой руды в 1939 г. Маргаритой Перэ (Франция, Париж).  
 ${}^{227}_{89}\text{As} \rightarrow {}^{223}_{87}\text{Fr} + {}^4_2\text{He}$ , Fr  $T_{1/2}=21$  мин. Назван в честь Франции.

### 2.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

1. ЭК, СО.  $[\text{Б.Г.}]ns^1 \rightarrow \text{СО}$  только +I (табл.2.1).  
Атомные радиусы → самые большие в периоде:  $\sim 0,16 \text{ Li} \rightarrow \uparrow 0,28 \text{ нм Cs}$ . Большие величины радиусов обуславливают низкие значения энергий ионизации, температур плавления, кипения и энтальпий ионизации.  
ЭИ. Самые низкие в периоде:  $\sim 5,4 \text{ Li} \rightarrow \downarrow 3,9 \text{ Cs}$ . Cs – самая низкая энергия ионизации!  
СЭ, ЭО. Низкие,  $\leq 1$ , СЭ  $0,75 \text{ Li} \rightarrow \downarrow 0,39 \text{ Cs}$ , ЭО  $\sim 1 \text{ Li, Na} \rightarrow \downarrow 0,86 \text{ Cs, Fr}$ .
2. Активные металлы, самые сильные восстановители (особенно Cs).  
 $\text{Li} \rightarrow \text{Fr} \rightarrow \uparrow r_{\text{ат}}, \downarrow \text{ЭИ}, \uparrow$  восстановительная способность. Легко  $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$ . В соединениях только катионы  $\text{Э}^+$ .
3. Химические связи – ионные и сильно полярные. Ковалентные – встречаются редко:  
 $\text{Li}_2, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{LiC}_6\text{H}_5, \text{NaC}_2\text{H}_5, \text{NaC}_6\text{H}_5$  и т.п.
4. Большие радиусы и малые заряды ионов  $\text{Э}^+$  обуславливают низкую способность к комплексообразованию. Последняя более характерна для лития (самый малый радиус и только  $2e (1s^2)$  экранируют ядро! →  $Z/r_{\text{Э}^+}$  - максимальное!).
5. Литий отличен от Na – Cs и проявляет сходство с Mg. Образует комплексные соединения типа  $[\text{LiL}_4^0]^+, [\text{LiL}_4^-]^3-$ .
6. Координационные числа: 4(Li), 4,6,8 (Na – Fr).

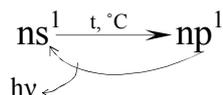
Таблица 2.1 Элементы IA группы.

${}_Z\text{Э}$	${}_3\text{Li}$ Литий Lithium	${}_{11}\text{Na}$ Натрий Natrium	${}_{19}\text{K}$ Калий Kalium	${}_{37}\text{Rb}$ Рубидий Rubidium	${}_{55}\text{Cs}$ Цезий Cesium	${}_{87}\text{Fr}$ Франций Francium	
$A_r$	6,941	22,989768	39,0983	85,4678	132,90543	223,0197	
ЭК	$[\text{He}]2s^1$	$[\text{Ne}]3s^1$	$[\text{Ar}]4s^1$	$[\text{Kr}]5s^1$	$[\text{Xe}]6s^1$	$[\text{Rn}]7s^1$	
СО	0, I	0, I	0, I	0, I	0, I	0, I	
$r_0$ , нм	0,152	0,154	0,227	0,248	0,265	0,277	
$r_{\text{Э}^+}$ , нм	0,078	0,098	0,133	0,149	0,165	0,181	
$V_M$ , см <sup>3</sup>	13,00	23,68	45,36	55,79	70,96		
ЭИэ→э <sup>+</sup> , эВ	5,40	5,14	4,34	4,17	3,89	3,98	
ЭИэ <sup>+</sup> →э <sup>2+</sup> , эВ	75,70	47,30	31,70	27,36	23,4		
ΣЭИ, эВ	81,10	52,44	36,04	31,53	27,29		
СЭ э→э <sup>-</sup> , эВ	0,62	0,55	0,50	0,49	0,47	(0,46)	
ЭО	0,97(0,98)	1,01(0,93)	0,91(0,82)	0,89(0,82)	0,86(0,79)	0,86(0,7)	
Кларк, масс.доли, %	$20 \cdot 10^{-4}$	2,3	2,1	$90 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	нулевой	
Место	32	6	8	22	46		
Изотопы, (%)	6 (7,30) 7 (92,70)	23 (100)	39 (93,10) 40 (0,02) $T_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$ лет 41 (6,88)	85 (72,15) 87 (27,85) $T_{1/2} = 4,8 \cdot 10^{10}$ лет	133 (100)	223 $T_{1/2} = 21,8$ мин.	
Открытие	год	1817	1807	1807	1861	1860	1939
	автор	И. Арфведсон	Г. Дэви	Г. Дэви	Р. Бунзен, Г. Кирхгофф	М. Перэ	
	страна	Швеция	Англия	Англия	Германия	Франция	
	город	Стокгольм	Лондон	Лондон	Гейдельберг	Париж	
Агрегатное состояние	Твердые вещества, металлы						
Цвет	серебристо-белый				золотисто-белый	белый	
Кристаллическая решетка (КЧ)	$\alpha$ -КОЦ(8) ↓<77К $\beta$ -КГЦ(12)	$\alpha$ -КОЦ(8) ↓<50К $\beta$ -Г(12)	КОЦ(8)	КОЦ (8)	КОЦ (8)		
Э-Э, Å	3,10	3,80	4,70	4,96	5,34		
$d_r$ , г/см <sup>3</sup>	0,534	0,971	0,862	1,53	1,87	2,48	
$d_{ж}$ , г/см <sup>3</sup> при $T_{пл}$	0,515	0,928	0,828		1,843		
ОТ (С <sub>ал.</sub> =10)	0,6	0,4	0,5	0,3	0,2		
$T_{пл}$ , °С	179,5	97,81	63,5	38,7	28,5	21	
$T_{к}$ , °С	1336	883	760	690	670	660	
$\phi_{\text{Э}^+/\text{Э}}$ раствор, В	-3,05	-2,71	-2,92	-2,93	-2,90	-2,92	
$\phi_{\text{Э}^+/\text{Э}}$ расплав, В	-2,14	-2,40	-2,60	-2,70	-2,90		
ЭлС, Ом·м (273 К)	$8,55 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$6,15 \cdot 10^{-8}$	$12,5 \cdot 10^{-8}$	$20,0 \cdot 10^{-8}$		
ОЭП (Hg=1)	11	21,6	15,4	8,1	4,7		
ТП, ВТ/(м·К)	84,7	171	102,4	58,2	35,9	15(расчет)	
ОТП (Hg=1)	10,15	20,5	12,27	6,97	4,3	~1,8	
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	$56 \cdot 10^{-6}$	$70,6 \cdot 10^{-6}$	$83 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$	$97 \cdot 10^{-6}$		
ОТЛР (Hg=1)	~0,31	~0,39	~0,46	~0,5	~0,54		
$\Delta H_f^0$ (тв) и $\Delta G_f^0$ (тв), кДж/моль	0 (α)	0 (α)	0	0	0	0	
$\Delta H_f^0$ (р), кДж/моль	159,37	107,32	89,24	80,88	76,065		
$\Delta G_f^0$ (р), кДж/моль	126,66	76,671	60,59	53,06	49,121		
$\Delta H_{гидр\text{Э}^+}^0$ , кДж/моль	-519	-380	-305	-280	-246		

$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль	4,60	2,64	2,40	2,20	2,09	
$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль	134,7	89,04	77,53	69,2	65,9	
$S_{тв}^0$ , Дж/(К·моль)	29,12	51,21	64,18	76,78	85,23	
$C_{р(тв)}$ , Дж/(К·моль)	24,77	28,24	29,58	31,06	32,17	
СЗТН, барн	0,045	0,53	2,14	0,38	29	
Мировое пр-во, т/год	39000 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$\sim 2 \cdot 10^5$ Na $29 \cdot 10^6$ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	200 К $54 \cdot 10^6$ соли	д.о.	$\sim 20$ соединений	д.о.
Биологическая роль	Недостаточно изучена. Условно жизненно необходим	Жизненно необходимые макроэлементы Na <sup>+</sup> -внеклеточный, K <sup>+</sup> -внутриклеточный. Участвуют в водно-солевом обмене, в регулировании деятельности сердца, мозга, нервных и мышечных тканей, ряда ферментов и др. функций		Недостаточно изучена. Физиологически активные микроэлементы		
	Препараты Li используются в медицине (лечение эпилепсии)			Токсичен из-за радиоактивности. T <sub>1/2</sub> ( <sup>223</sup> Fr) = 22 мин		
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	0,67 мг	100 г	140 г	10 <sup>-5</sup> %	10 <sup>-4</sup> %	
Суточное поступление с пищей	2 мг	4,4 г	3 – 4 г			
Токсическая доза	92-200 мг		6 г			
Летальная доза	4-5 ммоль/л в крови		14 г			
ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>		0,1 (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 0,01 (NaF)	0,05 (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) 0,01 (KCl)			

## 7. Физические свойства.

1. Типичные металлы серебристо-белого цвета (цезий – золотисто-белый). (табл.2.1).
2. Легкие, плотность  $d$ , г/см<sup>3</sup> 0,5 Li → ↑ 1,9 Cs. Li, Na, K – легче воды ( $d < 1$ ).
3. Мягкие, пластичные, режутся ножом. Твердость по шкале Мооса (алмаз=10) низкая: 0,6 Li и ниже (0,2Cs).
4. Легкоплавкие. Температуры плавления Na – Fr ниже 100°C. (T<sub>пл</sub> ~180°C Li → ↓ ~28°C Cs).
5. Легколетучие. Температура кипения Na – Fr ниже 890°C (T<sub>к</sub> 1340°C Li → ↓ 669°C Fr). Относительно низкие и энтальпии атомизации, которые понижаются от Li к Cs: ( $\Delta H_{ат}$ , кДж/моль 159 Li → ↓ 77Cs).
6. Легкая подвижность валентного электрона обуславливает высокую электро- и теплопроводность. Электропроводность Na, K и Li во много раз превышает электропроводность Hg: (ОЭП >> Hg = 1; Li 11, Na 21,6, K 15,4 → ↓ Cs 4,9).
7. Пары имеют характерные окраски, благодаря легкости возбуждения атомов при нагревании:



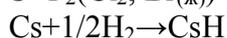
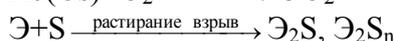
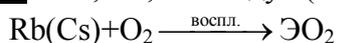
Наиболее сильные линии в спектре:

Элемент	$\lambda$ , нм	цвет
Li	610, 671	Карминово-красный
Na	568, 589	Желтый
K	766,770	Розово-фиолетовый
Rb	780	
Cs	852	голубой

### Химические свойства.

1. Самые активные металлы, самые сильные восстановители, максимальные отрицательные ЭП  $\varphi_{\text{Э}^+/\text{Э}}^0 \approx -3\text{В}$  ( $-2.7\text{Na} \rightarrow \uparrow -2.9\text{Cs}$ ). В растворе  $\varphi_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3.05\text{В}$ (макс.), т.к.  $\Delta H_{\text{гидр.}}^0 \text{Li}^+$  максимальна ( $-519\text{кДж/моль}$ ). В расплаве,  $\varphi_{\text{Э}^+/\text{Э}}^0$ , В: Li(min)- 2.14  $\rightarrow$   $\uparrow$  Cs(max)-2.90 и литий легко вытесняется из солей другими элементами:  $\text{LiCl} + \text{Cs} \rightarrow \text{CsCl} + \text{Li}$ .
2. Химическая активность возрастает от Li к Cs (Li  $\rightarrow$   $\uparrow$  Cs) по мере увеличения ионного радиуса и уменьшения энергии ионизации.
3. Легко взаимодействуют с неметаллами (НМ) и металлами (М), особенно при нагревании, с водой и разбавленными кислотами.
4. Хранить необходимо в ампулах, вазелине или инертных жидкостях.
5. Химические связи Э—Г, Э—О – прочные, ионные: у галогенов и кислорода максимальная ЭО. Химические связи Э—Н, С, Si, N, P, S – легко гидролизуются.
6. **СУ:** Легко окисляются кислородом воздуха (литий кислородом и азотом), галогенами, легко взаимодействуют с жидким аммиаком, водой, и бурно с разбавленными кислотами.

**НМ:** Li, Na, K+воздух ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$   $\text{Э}_2\text{O}$ ,  $\text{Э}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{ЭОН}$ ,  $\text{ЭНСO}_3$ .



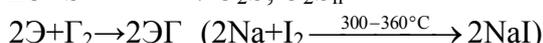
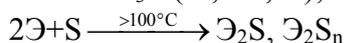
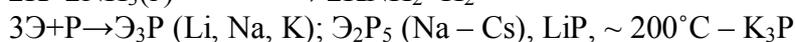
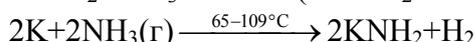
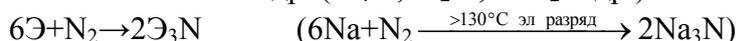
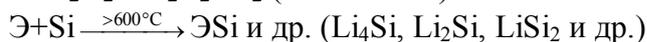
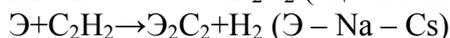
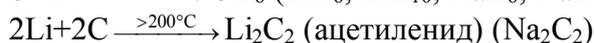
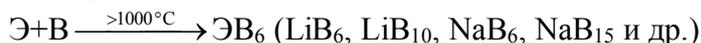
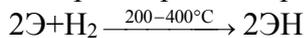
**Н<sub>3</sub>N:**  $\text{Э} + \text{H}_3\text{N}(\text{ж}) \rightarrow \text{ЭNH}_2 + 1/2\text{H}_2$  ( $\text{Э}_2\text{NH}$ !)

**Н<sub>2</sub>O:**  $\text{Э} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ЭОН} + 1/2\text{H}_2$  (Li, Na – спокойно, K – воспламеняется, Rb, Cs – со взрывом)

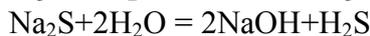
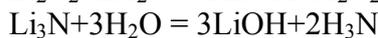
**Н<sub>n</sub>A:**  $\text{Э} + \text{H}_n\text{A}_{(\text{разб})} \xrightarrow{\text{бурно!}} \text{Э}_n\text{A} + n/2 \text{H}_2$  ( $\text{ЭCl}$ ,  $\text{ЭNO}_3$ ,  $\text{Э}_2\text{SO}_4$  и т.п.)

Но! Li+HF ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )  $\neq$   $\downarrow$  LiF,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  – т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .

**↑Т:** при нагревании реагируют со всеми неметаллами:



Все соединения (за исключением ЭГ) легко гидролизуются с образованием ЭОН и соединения с водородом соответствующего неметалла:



**М:** При нагревании элементов с металлами образуются (в зависимости от природы металла) интерметаллические соединения, сплавы или твердые растворы.

$\text{Э} + \text{M} \xrightarrow{\text{T}} \text{ИМС}$ , сплавы, твердые растворы.

Например:  $\text{Э} + \text{Mg} - \text{Ba}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg} \rightarrow \text{ИМС}$

$\text{LiMg}, \text{LiAg}, \text{NaSn}_{(1-6)}, \text{Na}_{(2-3)}\text{Sn}, \text{Li}_3\text{Hg}, \text{LiHg}, \text{NaHg}, \text{ЭHg}_2$  ( $\text{Э} = \text{Na} - \text{Cs}$ ),  $\text{KNa}_2, \text{CsNa}_2$  и т.п.

Li, Na – сплавы с Mg, Ca, Al, Pb, Cu, Hg

$\text{Э} + \text{Hg} \rightarrow \text{ЭHg}_n$  – амальгамы

K, Rb, Cs образуют между собой непрерывные твердые растворы; Na с K, Rb, Cs – ограниченные твердые растворы.

Li+Mg, Zn, Al – твердые растворы.

Нахождение в природе. Na, K, – очень распространенные элементы (6 и 8 место, ~ 25%), Li, Rb, Cs – редкие (~ 10<sup>-3</sup>%), Rb, Cs – кроме того и рассеянные. Содержание Fr в земной коре – ничтожно мало – 1·10<sup>-21</sup>%.

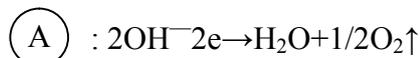
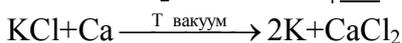
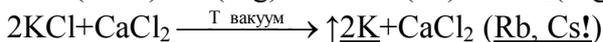
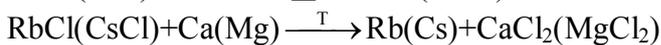
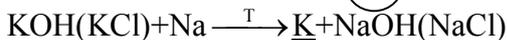
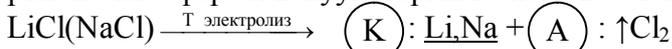
Na, K – основные биологические элементы и содержатся в растительных и животных организмах. Rb, Cs – встречаются в минералах Li, Na, K, а Fr – в полиметаллических рудах урана. Один из изотопов является продуктом распада актиния:  ${}_{89}^{227}\text{Ac} \rightarrow {}_{87}^{223}\text{Fr} + {}_2^4\text{He}$ .

Li – Fr – очень активные элементы и в природе встречаются только в соединениях:

Li – силикаты, фосфаты: LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – сподумен, LiAl(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) – петалит, LiAl(PO<sub>4</sub>)(F,OH) – амблигонит и др.

Na – Cs – галогениды, нитраты, карбонаты, сульфаты: NaCl – галит, KCl – сильвин, NaCl·KCl – сильвинит, NaNO<sub>3</sub> – чилийская селитра, KNO<sub>3</sub> – индийская селитра, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O – кристаллическая сода, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O – глауберова соль, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – тенардит и др.

Получение металлов осуществляют электролизом расплавов, методами металлотермии в инертной атмосфере и вакуум-термического восстановления:



Франций получают искусственно:

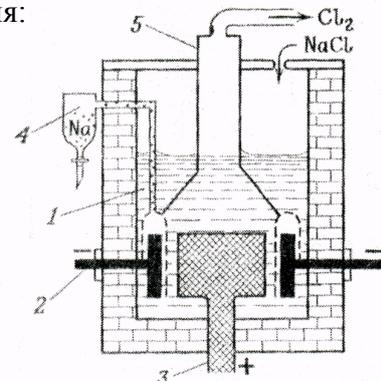
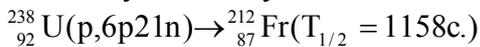


Рис. 2.1 Ячейка для электролиза расплавленного хлорида натрия  
1.- ячейка, 2.- катод, 3.- анод, 4.- коллектор для натрия, 5.- колокол.

Применение. Элементы IA группы играют большую роль в биологической жизни и в неживой природе, в процессах образования ряда минералов и обмене веществ в организмах.

Техника сегодняшнего дня не может обойтись без этих элементов. Атомная энергетика, металлургия, электроника, стекольная промышленность, мыловарение и сельское хозяйство – основные потребители щелочных металлов и их соединений.

Калий необходим в значительных количествах для питания растений.

Калий, натрий – основные биологические элементы. Ионы калия и натрия играют важную роль в физиологических и биохимических процессах. Ионы калия необходимы для проведения нервных импульсов, для нормальной работы сердца. Ионы натрия поддерживают на необходимом уровне осмотическое давление плазмы крови.

Ниже перечислены некоторые области применения металлов IA группы: Li, Na – ядерная энергетика:  ${}^6_3\text{Li} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He}$  – получение трития,  ${}^6_3\text{Li}$  – регулирующие стержни (поглощение нейтронов). Li, Na, K – теплоносители, Li, Na – металлургия: Li – раскислитель – удаление из стали H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, S и др. Na, K – металлургия – получение K, Ti, Zr, V, Nb и др. Li – модификатор Al, Cu сплавов, ХИЭЭ, получение LiAlH<sub>4</sub> и других гидридов.

K – получение небьющихся стекол, Na – лампы освещения, Na – получение NaNH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaO<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>Na, CH<sub>3</sub>ONa и др.

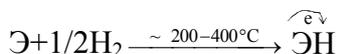
Rb, Cs – фотоэлементы.

## 2.4. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

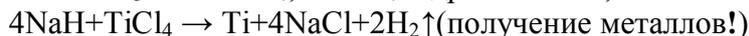
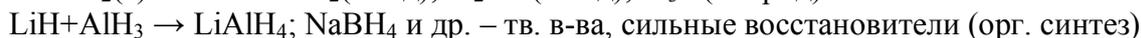
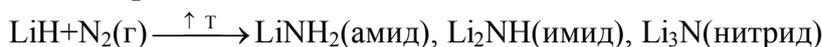
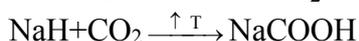
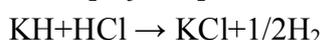
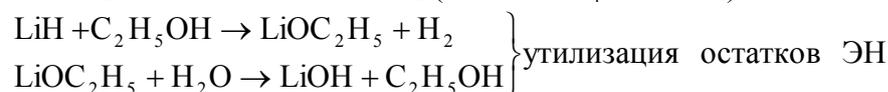
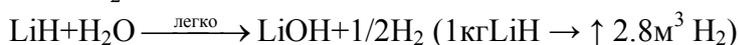
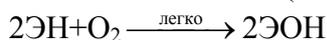
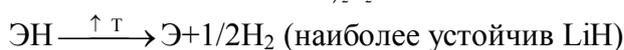
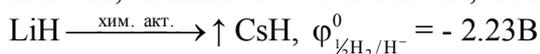
Наиболее важные: гидриды, пероксиды, гидроксиды, галогениды, сульфаты, нитраты, фосфаты, карбонаты. Большинство солей хорошо растворимы в H<sub>2</sub>O. Трудно растворимы в H<sub>2</sub>O: LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (→ Mg, Al).

### Гидриды ЭН.

Легко образуются из элементов при нагревании:



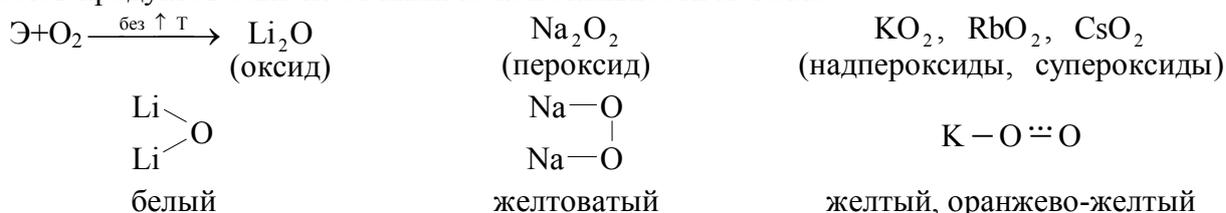
ЭН – бесцветные, твердые вещества, КР – КГЦ (тип NaCl, КЧ – б), ионные, солеобразные (LiH  $\xrightarrow{\text{электролиз}}$  Li<sup>+</sup> → (К) + Н<sup>-</sup> → (А)). Очень высокая химическая активность, сильные восстановители, легко окисляются и гидролизуются.



ЭН используют в качестве восстановителей в органическом синтезе и металлургии, для осушения органических веществ (LiH, NaH), в качестве источников H<sub>2</sub> (автомобили, химические исследования). NaBH<sub>4</sub> и т.п. – восстановители в органическом синтезе.

### Соединения с кислородом: оксиды, пероксиды, надпероксиды, озониды.

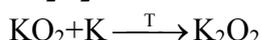
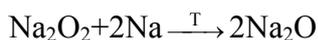
Элементы IA группы легко взаимодействуют с кислородом, особенно при нагревании. Состав продуктов зависит от химической активности металла:



### Озонидаы.

При взаимодействии металлов или твердых гидроксидов с озоном образуются озонидаы – ЭО<sub>3</sub>: К+О<sub>3</sub>=КО<sub>3</sub>; 4КОН+4О<sub>3</sub>=4КО<sub>3</sub>+О<sub>2</sub>+2Н<sub>2</sub>О.

Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, КО<sub>2</sub> – CsO<sub>2</sub>, КО<sub>3</sub> – твердые гигроскопичные вещества, химически активны, сильные окислители. Оксиды Na – Cs и пероксиды К – Cs получают косвенно:



### Оксиды Э<sub>2</sub>О:

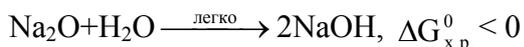
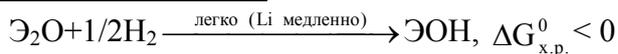
Li<sub>2</sub>O → ↑ Cs<sub>2</sub>O – основные свойства, химическая активность, ↓ устойчивость (табл. 2.2).

Таблица 2.2 Оксиды Э<sub>2</sub>О

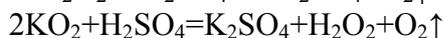
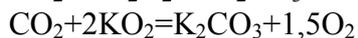
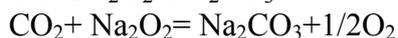
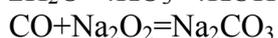
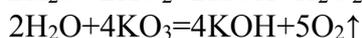
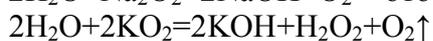
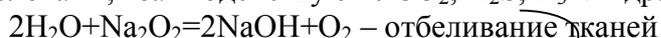
Свойство	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O
АС	Твердые вещества				
Цвет	белый	белый	желтоват.	желтый	оранжев.
M <sub>r</sub> , а.е.м	29.88	61.98	94.20	186.94	281.89
d, г/см <sup>3</sup> (20°С)	2.013	2.27	2.32	3.72	4.36
T <sub>пл</sub> , °С	1760	разлагаются			360 разл.

$\Delta G_{f, 298}^0$ , кДж/моль	-558	-377	-322	-293	-276
----------------------------------	------	------	------	------	------

### Химические свойства.

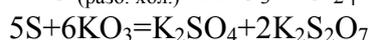
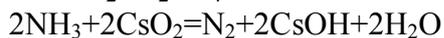
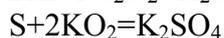
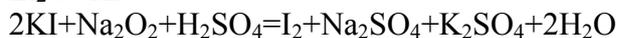


Пероксиды, надпероксиды и особенно озониды легко разлагаются водой и разбавленными кислотами, взаимодействуют с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$  и др.



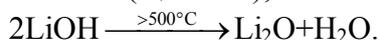
регенерация  
воздуха  
(космические  
корабли,  
подводные  
лодки,  
противогазы)

$\text{Э}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ЭO}_2$ , особенно  $\text{ЭO}_3$  – сильные окислители:



### Гидроксиды ЭОН

Бесцветные твердые вещества, гигроскопичные, хорошо растворимые в воде, сильные основания (щелочи!), химически активны, плавятся без разложения (кроме  $\text{LiOH}$ ):



$\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ :  $\uparrow r_{\text{Э}^+}$ ,  $\downarrow E_{\text{Э-он}}$ ,  $\uparrow$  химическая активность, основные свойства ( $\text{CsOH}$  – самое

сильное основание),  $\downarrow \Delta G_{f, 298}^0$  некоторые характеристики ЭОН представлены в табл. 2.3.

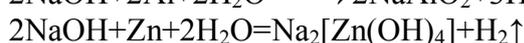
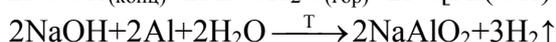
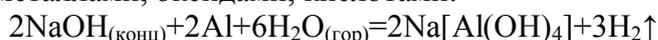
Таблица 2.3 Гидроксиды ЭОН.

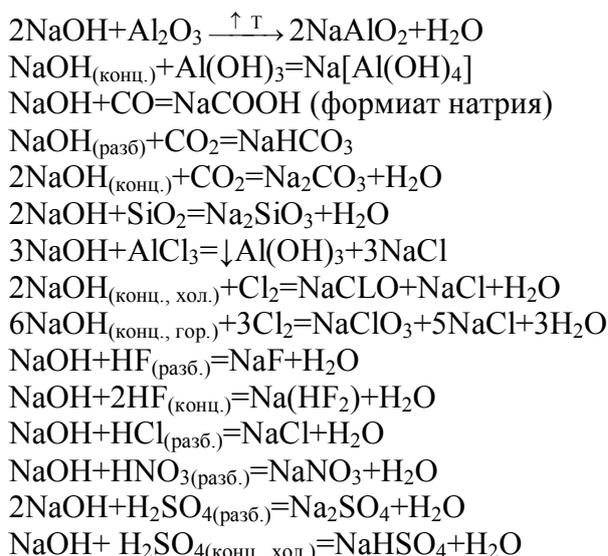
ЭОН	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
M, г/моль	23.945	39.995	56.108	102.476	149.911
AC, цвет	Бесцветные кристаллические вещества				
d, г/см <sup>3</sup> (20°C)	1.43	2.130	2.044	3.203	3.68
T <sub>пл</sub> , °C	445	318.5	360	301	272.3
T <sub>к</sub> , °C	>500 разл.	1390	1324	-	-
$\Delta G_{f, 298}^0$ , кДж/моль	-437	-381	-380	-364	-356
S <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , моль/л (15°C)	5.1	15.9	19.2	17.9	25.8
ЭОН·nH <sub>2</sub> O (n=)	2; 3	1; 3; 7	0.5; 1; 2; 4	1; 2	1
$\Delta H_{\text{гидр}}^0$ , кДж/моль	-213	-421	-552	-620	-711

ЭОН (Na – Cs) при 350-400°C сублимируют без разложения.

В парах образуют димеры (ЭОН)<sub>2</sub>. Известны гидраты ЭОН·nH<sub>2</sub>O (n=2, 3 LiOH, 1, 3, 7 NaOH, 1/2, 2, 4 KOH, 1, 2 RbOH, 1 CsOH).

ЭОН – химически активные вещества, легко взаимодействуют с некоторыми металлами, неметаллами, оксидами, кислотами:





Получение NaOH, KOH ведут электролизом водных растворов с применением диафрагмы (рис 2.2).

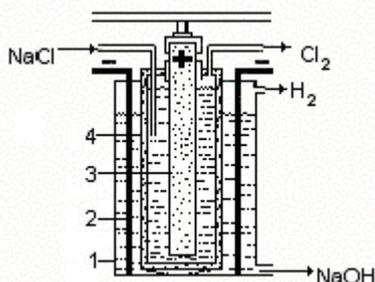
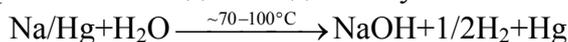


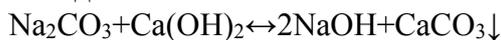
Рис 2.2 Схема электролизера с диафрагмой

1. кожух (сталь),
2. катод (Fe, Cu),
3. анод (графит),
4. диафрагма (асбест).

При использовании в качестве катода ртути в силу перенапряжения водород не выделяется, а происходит восстановление натрия и образование амальгамы. При обработке последней водой получают NaOH:



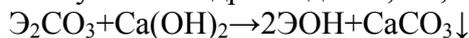
При получении NaOH используется известковый метод:



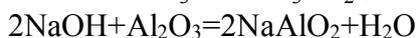
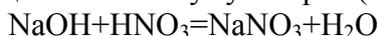
При такой обработке сода становится едкой (по гречески – *каустической*).

Поэтому NaOH называют каустической содой.

При получении гидроксидов K, Rb, Cs используют обменные реакции:

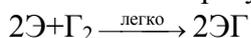


Применение ЭОН. ЭОН – химически активные вещества и широко используются (особенно NaOH) в различных отраслях промышленности и при научных исследованиях: производство мыла, красок, целлюлозы, обезжиривание нефти, металлургия (получение алюминия и других металлов), в химической, текстильной и бумажной промышленности, в щелочных аккумуляторах (LiOH), при получении солей:

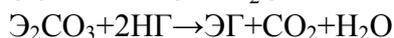


### Галогениды ЭГ.

Известны все. Образуются при взаимодействии элементов:



Наиболее простым методом получения солей является взаимодействие оснований или карбонатов с кислотами. Образующиеся гидраты можно обезводить нагреванием с галогенидом аммония:

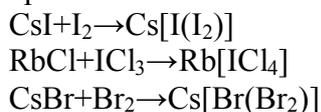


LiF, NaF, KГ, RbГ и CsГ (Г=Cl – I) – не образуют гидратов. Остальные имеют гидраты состава: LiCl·nH<sub>2</sub>O, LiBr·2H<sub>2</sub>O, LiI·3H<sub>2</sub>O, NaГ·2H<sub>2</sub>O (Г=Cl – I), KF·2H<sub>2</sub>O, RbF·nH<sub>2</sub>O (n=3/2, 3) и CsF·nH<sub>2</sub>O (n=1/5, 2/3).

ЭГ – гигроскопичны, хорошо растворимы в H<sub>2</sub>O (иск. LiF → MgF<sub>2</sub>), ЭГ (Э=Li – K, Г=Cl – I) растворимы в спирте, LiBr и LiI растворимы в эфире.

ЭГ – бесцветные кристаллические вещества, кристаллическая решетка: LiГ – RbГ и CsF – КГЦ (стр. тип NaCl, КЧ 6), CsГ (Г=Cl – I) КОЦ (стр. тип CsCl, КЧ 8). В газовой фазе существуют молекулы Э<sub>2</sub>Г<sub>2</sub> (плоские ромбы).

Известны и ЭHF<sub>2</sub> (осаждаются из растворов HF). Галогениды ЭГ взаимодействуют с галогенами и межгалогенными соединениями с образованием комплексов, в которых центральными атомами являются анионы галогенов:

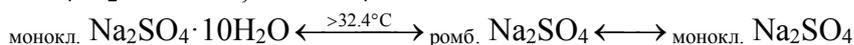


Основные природные минералы: NaCl – галит (каменная соль), KCl – сильвин, NaCl·KCl – сильвинит, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – криалит.

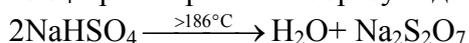
**Применение.** Галогениды находят широкое применение: NaCl – пища (~ 15г/сутки), консервант; LiF – оптика; LiCl, KF – флюсы (металлургия); LiCl, LiBr<sub>(p-p)</sub> – хладоагенты (холодильники); KBr, KI – флюорография; KBr, KI, RbI – медицина (болеутоляющие, успокаивающие и снотворные средства); LiI – электрические батареи – стимуляторы работы сердца; NaCl, KCl – производство Na, K, NaOH, KOH; CsI – фотокатоды, счетчики; CsBr – оптика (линзы для ИК области); Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – производство алюминия.

### Сульфаты ЭНСO<sub>4</sub>, Э<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Соли лития и натрия образуют гидраты: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O и NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Особенности ЭНСO<sub>4</sub> и ЭSO<sub>4</sub> (табл.2.4): бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, прочные (ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup>, Э<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>1200 кДж/моль, высокие T<sub>пл</sub> > 850°С). Гидросульфаты и гидраты сульфатов натрия имеют низкие T<sub>пл</sub>: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 32.4°С; NaHSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 58.5°С; NaHSO<sub>4</sub> 186°С.



NaHSO<sub>4</sub> при нагревании образует дисульфат (пиросульфат):



Э<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при нагревании плавятся без разложения. Растворимость в воде с повышением температуры увеличивается для сульфатов K, Rb, Cs, а для Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – уменьшается.

Таблица 2.4 Сульфаты Э<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

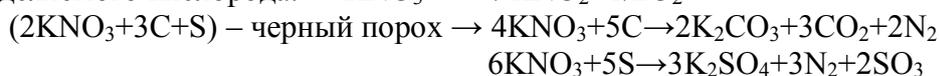
Свойства	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AC, цвет	Кристаллические бесцветные вещества				
d, г/см <sup>3</sup> (20°С)	2,22	2,70	2,66	3,61	4,24
T <sub>пл</sub> , °С	860	882	1069	1066	1019
ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-1320,62	-13266,83	-1316,37	-1317,17	-1301,22
S <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , г/100г	34,8	16,1	11,1	48,2	178,6

Известны и другие сульфаты: ЭLiSO<sub>4</sub> (Э=Na, K, NH<sub>4</sub>), Na<sub>3</sub>[Li(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O, Na<sub>4</sub>[Li<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·9H<sub>2</sub>O, K[Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]·12H<sub>2</sub>O – квасцы.

**Применение.** Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – производство стекла, соды, ультрамарина и при обработке тканей; K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – удобрение, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O – глауберова соль – используется в медицине как слабительное средство.

### Нитраты ЭNO<sub>3</sub>.

Бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, легкоплавкие (T<sub>пл</sub> LiNO<sub>3</sub> 225°С → ↑ CsNO<sub>3</sub> 414°С). При нагревании (в расплаве!) – окислители за счет выделяемого кислорода: KNO<sub>3</sub>  $\xrightarrow{T}$  KNO<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub>



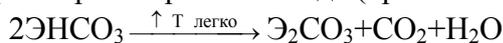
**Природные соединения:** NaNO<sub>3</sub> (чилийская селитра), KNO<sub>3</sub> (индийская селитра) – используются в качестве удобрений, в органическом и неорганическом синтезе и как окислители твердого ракетного топлива.

### Фосфаты.

(NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и др. – стиральные порошки, пищевая промышленность.

### Гидрокарбонаты ЭНСО<sub>3</sub>.

LiHCO<sub>3</sub> только в растворе. NaHCO<sub>3</sub> – CsHCO<sub>3</sub> – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (кроме NaHCO<sub>3</sub>),



Соединение	NaHCO <sub>3</sub>	KHCO <sub>3</sub>	CsHCO <sub>3</sub>
T <sub>разл.</sub> , °C	160	100	175

NaHCO<sub>3</sub> – питьевая сода. Используется в быту, пищевой промышленности, в медицине.

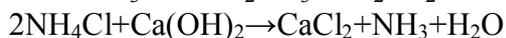
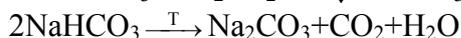
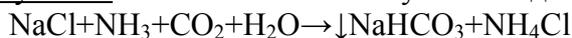
### Карбонаты Э<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>

Бесцветные гигроскопичные кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде (кроме Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), T<sub>пл</sub> °C: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 735; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 854; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 891; Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 875, 900 разл.; Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 610 разл.

Известны гидраты: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=1 (разл. 107°C); 7 (разл. 32°C); 10 (T<sub>пл</sub> 34,5°C)).

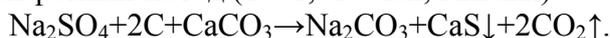
K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O – поташ (n=1.5, 2), Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

Получение: основной способ получения соды – аммиачно-хлоридный (1861, Сольве, Бельгия):



CO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> – возвращаются в начало процесса.

Сульфатный метод (1791, Леблан, Англия):



Карбонат калия (поташ) получают по реакции:



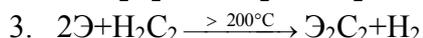
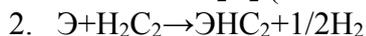
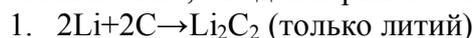
растворим в воде). Аналогично получают карбонаты Li, Rb, Cs.

Применение соединений: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – получение различных солей, специальных эмалей, глазури, керамики, стекол, в производстве пластмасс (катализатор), в производстве минеральных вод. Карбонаты натрия используют многие отрасли промышленности: химическая, мыловаренная, бумажная, текстильная, пищевая, стекольная. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> используют в фотографии, в производстве стекла, мыла. Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – для получения иных соединений, стекол с большими показателями преломления и в качестве катализаторов в органическом синтезе. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (жидкое стекло) – клеи, замазки. LiClO<sub>4</sub>, KClO<sub>4</sub> – окислители твердого ракетного топлива. KClO<sub>3</sub> (бертолетова соль) – получение спичек. KMnO<sub>4</sub> – медицина, сильный окислитель. NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> – определение K, Rb, Cs в виде ЭВ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>↓. ↓Na[Sb(OH)<sub>6</sub>] – определение Na. ↓K<sub>2</sub>Na[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] – определение K. KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (тарترات) – сегнетова соль – сегнетоэлектрик. В качестве лечебных препаратов используется много соединений лития, натрия и калия.

### Бинарные соединения.

Из бинарных соединений известны бориды (NaB<sub>6</sub>, KB<sub>6</sub> и др.), карбиды Э<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, силициды ЭSi, Li<sub>2</sub>Si, Li<sub>4</sub>Si, нитриды Э<sub>3</sub>N, фосфиды Э<sub>3</sub>P, Э<sub>2</sub>P<sub>5</sub>, арсениды Li<sub>3</sub>As, сульфиды Э<sub>2</sub>S, гидросульфиды ЭHS, полисульфиды Э<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, селениды и теллуриды Э<sub>2</sub>Se, Э<sub>2</sub>Te. Все соединения легко гидролизуются. Практическое применение находит лишь Na<sub>2</sub>S.

Карбиды. Бесцветные кристаллические вещества, обладающие очень высокой химической активностью, с водой взрываются. Получение:



Химические свойства: 1.  $Э_2C_2 + H_2O_{(ж)} \rightarrow \text{взрыв!}$



Силициды. Образуются из элементов при 600-700°C:  $Э + Si \rightarrow ЭSi$  (Li<sub>2</sub>Si, Li<sub>4</sub>Si).

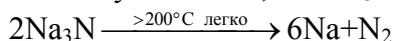
Li<sub>2</sub>Si – сине-фиолетовый, T<sub>пл</sub>=752°C. Li<sub>4</sub>Si – серебристо-серый, T<sub>пл</sub>=633°C (с разл.).

ЭSi – с водой взрывают.

**Нитриды.** Легко образуется  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $T_{\text{пл}}=845^\circ\text{C}$ ). Его образование из элементов начинается при комнатной температуре и быстро идет при  $250^\circ\text{C}$ :  $6\text{Li}+\text{N}_2 \xrightarrow{\sim 250^\circ\text{C}} 2\text{Li}_3\text{N}$ .

Нитриды остальных соединений образуются при взаимодействии паров в поле тихого электрического разряда:  $6\text{Э}_{(\text{r})}+\text{N}_{2(\text{r})} \xrightarrow{\uparrow T \text{ эл. разряд}} 2\text{Э}_3\text{N}$ .

$\text{Э}_3\text{N}$  менее устойчивы, чем  $\text{Li}_3\text{N}$ ;  $\text{K}_3\text{N}$ ,  $\text{Rb}_3\text{N}$ ,  $\text{Cs}_3\text{N}$  – взрывчатые.

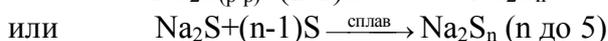
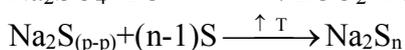


**Фосфиды.** Характерны  $\text{Э}_3\text{P}$  (Li, Na, K) и  $\text{Э}_2\text{P}_5$  (Na, K, Rb, Cs). Известен LiP. Получают из элементов при нагревании. Водой все легко разлагаются.

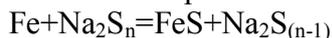
**Халькогениды.** Известны  $\text{Э}_2\text{S}$ , ЭНС,  $\text{Э}_2\text{Se}$ ,  $\text{Э}_2\text{Te}$  и полисульфиды  $\text{Э}_2\text{S}_n$  ( $n=2$  Li, Na до 5, K, Rb, Cs – до 6).

**Сульфиды.** ЭS – бесцветные твердые вещества, растворимые в воде (гидролиз!).  $T_{\text{пл}} \text{Na}_2\text{S} - 1180^\circ\text{C}$ . На воздухе окисляются:  $2\text{Na}_2\text{S}+2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3+2\text{NaOH}$ . Известны гидраты  $\text{Э}_2\text{S}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=9$  (Na), 5 (K), 4 (Rb, Cs)). Полисульфиды (персульфиды):  $\text{Э}_2\text{S}_n$  – кристаллические вещества, очень гигроскопичны, цвет от желтого до красного, хорошо растворимы в воде и спирте. Гидросульфиды: ЭНС – бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде,  $\text{NaHS} - T_{\text{пл}}=350^\circ\text{C}$ .

Получение.  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_n$ :  $\text{Na}_2\text{SO}_4+2\text{C} \xrightarrow{>900^\circ\text{C}} 2\text{CO}_2+\text{Na}_2\text{S}$

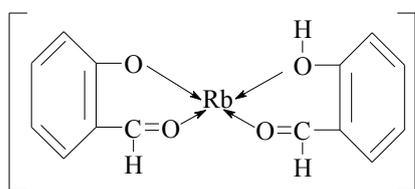


Практическое применение имеют  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_n$  – в производстве органических красителей, в кожевенной промышленности, при защите железных изделий от коррозии (чернение!)

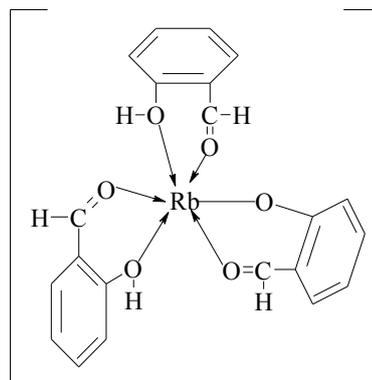


**Селениды и теллуриды** ( $\text{Э}_2\text{Se}$ ,  $\text{Э}_2\text{Te}$ ) – бесцветные твердые вещества ( $\text{Cs}_2\text{Te}$  – желтоватый).

**Комплексные соединения.** В последние 30-40 лет число координационных соединений, в которых щелочные металлы являются центральными атомами, заметно увеличилось. Синтезированы комплексные соединения лития и других щелочных металлов с N,N – диметилкарбамидом (ДМК), ε – капролактамом (КЛ) и бутиролактамом (БЛ) состава:  $[\text{Li}(\text{ДМК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ ,  $[\text{K}(\text{КЛ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ ,  $[\text{Li}(\text{КЛ})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$ ,  $[\text{Li}(\text{БЛ})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]$  и др. В жидком аммиаке образуются различные аммиакаты, устойчивые при низких температурах ( $\sim -40^\circ\text{C}$ ):  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]$ ,  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]$  – синего цвета,  $[\text{Rb}(\text{NH}_3)_6]$ ,  $[\text{Cs}(\text{NH}_3)_6]$  – темно-синего цвета,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^0+n(\text{NH}_3)\leftrightarrow[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^++e^-\cdot n\text{NH}_3$ ,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ ,  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_6]\text{I}$ . Известны аква-, сульфатные и иные комплексы:  $[\text{Li}_2(\text{OH}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$  (КЧ Li=6),  $\text{Na}_3[\text{Li}(\text{SO}_4)_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{Li}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Получены комплексы с салициловым альдегидом состава:

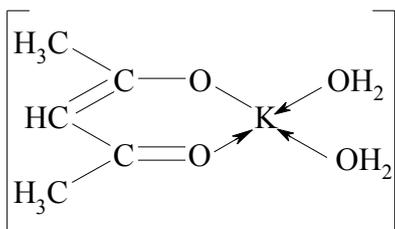


Э=Li – Rb (КЧ=4)

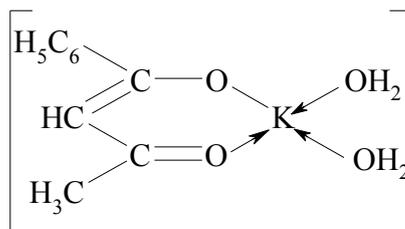


Э=Rb, Cs (КЧ=6)

С ацетилацетоном и бензоилацетоном:



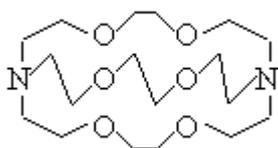
КЧ=4(тетраэдр)



(Li, Na – 4H<sub>2</sub>O)

Полициклические амины типа криптанда (crypt-222) содержащие атомы N и O, способны легко окружать (захватывать) ионы Э IА группы и других элементов:

crypt-222: N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N или C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

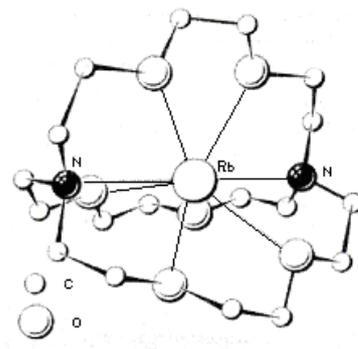


Из неводных сред выделены различные соединения с crypt-222:

1. р-р Na в этилаине + crypt → [Na<sup>+</sup>crypt]Na<sup>-</sup> - золотистые кр., устойчивые до -10°С,
2. ИМС (K<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>, NaSb<sub>3</sub> и др.) + р-р crypt в этилендиаине → ↓ КС:

[K(crypt)]<sub>4</sub><sup>+</sup> Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> (Sn<sub>9</sub><sup>4-</sup> – кластеры со связями —Sn—Sn— одношапочная антипризма),

[K(crypt)]<sub>2</sub><sup>+</sup> Bi<sub>4</sub><sup>2-</sup>, [Na(crypt)]<sub>3</sub><sup>+</sup> Sb<sub>7</sub><sup>3-</sup>, [K(crypt)]<sub>6</sub><sup>+</sup> Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup> Ge<sub>9</sub><sup>4-</sup>, [Rb(crypt)]<sup>+</sup>(NCS)·H<sub>2</sub>O и др.



### Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ IIA ГРУППЫ.

$4\text{Be}$        $12\text{Mg}$        $20\text{Ca}$        $38\text{Sr}$        $56\text{Ba}$        $88\text{Ra}$   
Бериллий    Магний    Кальций    Стронций    Барий    Радий

#### 3.1. ОСОБЕННОСТИ.

Большие атомные радиусы → низкие ЭИ, СЭ, ЭО → типичные металлы. Только бериллий проявляет амфотерность: ЭИ максимальная ( $s^2$  оболочка устойчивая!) и ЭО = 1.5 – самая высокая среди s – элементов. Проявляет диагональное сходство с Al. Металлические свойства возрастают от Be к Ra:  $\text{Be}_{\text{амф.}} \xrightarrow{\text{металл. св-ва.}} \uparrow \text{Ra}$ . Be – Ra легкие металлы, мягкие, пластичные, легкоплавкие, хорошие тепло – и электропроводность, высокая химическая активность, сильные восстановители, легко взаимодействуют практически со всеми элементами, с водой, кислотами (особенно при ↑T), в соединениях  $\text{Э}^{2+}$ .

Be заметно отличается от Mg – Ra. У Be самая высокая ЭИ, самый малый радиус, самая высокая ЭО → химические связи ковалентные, у Mg – Ra – сильно полярные. Легко образуют комплексные соединения (особенно Be и Mg).

Наиболее характерные соединения: гидриды, оксиды, пероксиды, гидроксиды, галогениды, сульфаты, фосфаты, нитраты, карбонаты, карбид кальция, металлоорганические соединения магния.

Элементы и их соединения находят широкое применение в ядерной энергетике, металлургии, строительстве, сельском хозяйстве, химической технологии, авиации, приборостроении, медицине и других областях. Mg, Ca – жизненно необходимые элементы. Соединения Be и растворимые соли Ba – ядовитые!

#### 3.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

**Бериллий.** Природные соединения бериллия известны с глубокой древности. В качестве драгоценных и полудрагоценных камней использовался берилл  $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ , окрашенный в различные цвета примесями: голубой аквамарин – (Fe(II)), зеленый изумруд (смарagd) – (Fe(II), Cr(III)), розовый воробьевит – (Cs, Rb, Mn(II)), золотисто-желтый гелиодор – (Fe(III)) и др.

Оксид бериллия был получен лишь в 1797г. во Франции. Анализируя берилл, Луи Никола Воклен выделил неизвестный окисел и предложил для него название «глицина» от греческого – «сладкий». Однако известные химики М. Клапрот и А. Экеберг назвали новую землю – «берилловой», а элемент – бериллием от греческого – «беррилос» (зеленый драгоценный камень). Это название и закрепилось за элементом. В свободном виде бериллий удалось выделить лишь в 1827г. Ф. Велер (Германия) и А. Бусси (Франция) действуя на хлорид бериллия калием, получили загрязненный металл. Чистый бериллий получен в 1898г П. Лебо (Франция) электролизом  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ .

**Магний.** Окись магния (жженая магнезия) известна издавна. В 1618г Генри Уикер в Эпсоме (Англия) обнаружил воды, имеющие горький вкус, благодаря содержанию сульфата магния -  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Позднее эта соль получила название горькой (английской) соли и использовалась в качестве слабительного.

В 1808г. Гэмфри Дэви (Англия) получил электролизом оксида магния амальгаму магния, а затем из нее выделил металлический магний. В 1829г. магний был получен А. Бусси (Франция) восстановлением хлорида магния калием. Р. Бунзен (1841-1855гг) осуществил электролиз:



Магний - от города Магнезиа в Малой Азии.

Соединения кальция (известняк, гипс) были известны и использовались с глубокой древности. Металлический кальций получен Гемфри Дэви (Англия) в 1808г. электролизом расплава  $\text{CaCl}_2$ . Название элемента происходит от слова «калкс» - мягкий камень (известняк).

Стронций открыт в 1790г. Врач А. Крауффорд (Шотландия) выделил из минерала, найденного в местечке Стронциан (Шотландия) хлорид нового элемента. Клапрот назвал минерал стронцианитом, а содержащуюся в нем «землю» – стронцианом. В 1808г. Г. Дэви получил электролизом оксида металл, который назвал стронцием, от английского «*строншиан*» (название деревни в Шотландии).

Барий открыт в 1774г. Карл Вильгельм Шееле и Юхан Готлиб Ган (Швеция) выделили «тяжелую землю» ВаО из минерала барита (тяжелого шпата). В 1808г. Г. Дэви получил металлический барий электролизом оксида бария. Барий от греческого «*барис*» - тяжелый.

Радий был предсказан Д.И. Менделеевым в 1871г. и открыт в 1898г. П. Кюри и М. Кюри (Франция) в урановых рудах. В 1910г. М. Кюри и А. Дебьерн впервые получили металлический радий. Радий был назван от латинского «*радиус*» (луч).

### 3.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

1. ЭК. [Б.Г.] $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$ . В возбужденном состоянии элементы легко образуют две химические связи.

СО. Только +II. В соединениях только катионы  $\text{Э}^{2+}$ .

$r_2$ , нм большие ( $\sim 0,11\text{Be} \rightarrow \uparrow 0,22\text{Ba}$ ) (но!  $< r_1$ , IA гр.)

ЭИ, эВ низкие ( $\sim 9,3\text{Be} \rightarrow \downarrow 5,2\text{Ba}$ ) ( $> \text{ЭИ}$  элементов IA группы)

СЭ. отрицательное, ЭО сравнительно низкие  $\sim 1,5\text{Be} \rightarrow \downarrow 0,97\text{Ra}$  (табл. 3.1)

2. Типичные металлы.  $\text{Be} \xrightarrow{\text{металлические свойства}} \uparrow \text{Ra}$ , т.к.  $\uparrow r_1$  и  $\downarrow \text{ЭИ}$ . Be амфотерен ( $M > NM$ )

(самый малый  $r_{\text{ат}}$  и самые большие ЭИ и ЭО), проявляет диагональное сходство с алюминием ( $\text{Be} \rightarrow \text{Al!}$ ).

3. Низкие ЭИ, сравнительно большие радиусы  $\rightarrow$  легко  $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + 2e^- \rightarrow$  сильные восстановители, химически активные элементы.

4. Химические связи: Be – ковалентные, Ca-Ba – сильно полярные, ионные. Прочные химические связи с элементами с максимальной ЭО (F, O) и с кислородосодержащими ионами:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Химические связи с менее активными элементами (H, C, Si, N, P, S и др.) легко гидролизуются ( $\rightarrow \downarrow \text{Э}(\text{OH})_2$ ).

5. Много свободных p, d, f АО  $\rightarrow$  легко образуют (особенно бериллий и магний) комплексные соединения. КЧ: Be= 4; Mg= 4, 6; Ca – Ba=4 – 12.

#### Физические свойства.

1. Be – Ra – твердые вещества, металлы, серебристо-белого цвета (Be –сероватый) (табл.3.1).

2. Легкие (d, г/см<sup>3</sup>: 1.86 Be  $\rightarrow$   $\uparrow$  3.67 Ba); ( $> d$  Э IA гр.).

3. Мягкие (от: Mg – Sr  $< 3$ , Be – 4 – твердый), пластичные (Be, Mg –хрупкие).

4. Легкоплавкие,  $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} > T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$  Э IA гр.: Be 1278 $^\circ\text{C}$ , Mg 649 $^\circ\text{C}$ , Ca 839 $^\circ\text{C}$   $\rightarrow$   $\downarrow$  Ra 700 $^\circ\text{C}$ .

5. Хорошая электро- и теплопроводность (ОЭП Hg=1, Be=10, Ca=21).

6. Благодаря легкости возбуждения атомов при нагревании,

$ns^2 \xrightarrow{h\nu} ns^1p^1$  пары металлов имеют характерные цвета:

	Be	Mg	Ca	Sr (Ra)	Ba
	зелено-голубой	белый	кирпичный	карминово-красный	желтый

Применение: спектральный анализ, фейерверки.

#### Химические свойства.

1. Высокая химическая активность (Be  $\rightarrow$   $\uparrow$  Ra), но  $<$  химической активности элементов IA группы.

2. Высокие отрицательные электродные потенциалы:

$\phi_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0$ , В: -1.97 Be  $\rightarrow$   $\uparrow$  - 2.92 Ba ( $< \phi^0$  Э IA группы).

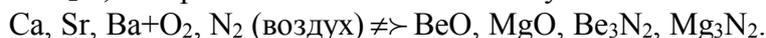
Сильные восстановители! Mg, Ca – широко используются в качестве восстановителей.

Таблица 3.1 Элементы IIА группы

$z\text{Э}$	${}^4\text{Be}$ Бериллий Beryllium	${}^{12}\text{Mg}$ Магний Magnesium	${}^{20}\text{Ca}$ Кальций Calcium	${}^{38}\text{Sr}$ Стронций Strontium	${}^{56}\text{Ba}$ Барий Barium	${}^{88}\text{Ra}$ Радий Radium	
Ar	9,012	24,305	40,078	87,62	137,327	226,025	
ЭК	$[\text{He}]2s^2$	$[\text{Ne}]3s^2$	$[\text{Ar}]4s^2$	$[\text{Kr}]5s^2$	$[\text{Xe}]6s^2$	$[\text{Rn}]7s^2$	
СО	Только 0, +II ( $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$ )						
$r_0$ , нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,217	0,223	
$r_{0^{2+}}$ , нм	0,034	0,078	0,106	0,127	0,143	0,152	
$V_M$ , см <sup>3</sup>	4,88	13,98	25,86	34,50	38,21	45,2	
ЭИ $\text{э} \rightarrow \text{э}^+$ , эВ	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21	5,28	
ЭИ $\text{э}^+ \rightarrow \text{э}^{2+}$ , эВ	18,21	15,04	11,87	11,03	10,0	10,1	
$\Sigma\text{ЭИ}$ , эВ	27,53	22,68	17,98	16,72	15,21	15,38	
СЭ $\text{э} \rightarrow \text{э}^-$ , эВ	-0,19	-0,22	-1,9	-1,5	-0,5		
ЭО	1,47(1,57)	1,23(1,31)	1,04(1,00)	0,99(0,95)	0,97(0,89)	0,97(0,89)	
Кларк, масс.доли, %	$2,6 \cdot 10^{-4}$	2,3	4,1	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-7}$	
Место	47	7	5	16	14	85	
Изотопы, (%)	9 (100)	24 (78,99) 25 (10,00) 26 (11,01)	40 (96,94) 42 (0,647) 43 (0,135) 44 (2,086) 46 (0,004) 48 (0,187)	84 (0,56) 86 (9,86) 87 (7,00) 88 (82,58)	130 (0,106) 132 (0,101) 134 (2,417) 135 (6,592) 136 (7,854) 137 (11,23) 138 (71,70)	226 $T_{1/2} =$ 1600 лет 223 $T_{1/2} =$ 11,43 сут. 224 $T_{1/2} =$ 3,66 сут. 228 $T_{1/2} =$ 5,75 лет	
Открытие	год	1797	1755	1808	1790	1808	1898
	автор	Н.Л. Воклен	Д. Блэк	Г. Дэви	А. Крауффорд	Г. Дэви	Пьер и Мария Кюри
	страна	Франция	Шотландия	Англия	Шотландия	Англия	Франция
	город	Париж	Эдинбург	Лондон	Эдинбург	Лондон	Париж
Агрегатное состояние	Твердые вещества, металлы						
Цвет	серовато-белый	серебристо-белый					
Кристаллическая решетка (КЧ)	$\Gamma(12)$ $\downarrow 1250^\circ\text{C}$ КОЦ(8)	$\Gamma(12)$	$\text{КГЦ} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \Gamma(12)$ $\xrightarrow{450^\circ\text{C}} \text{КОЦ}(8)$	$\text{КГЦ} \xrightarrow{233^\circ\text{C}} \Gamma(12)$ $\xrightarrow{540^\circ\text{C}} \text{КОЦ}(8)$	КОЦ (8)	КОЦ (8)	
$d_T$ , г/см <sup>3</sup>	1,848	1,738	1,550	2,540	3,594	~5	
$d_{ж}$ , г/см <sup>3</sup> при $T_{пл}$		1,585	1,365	2,375	3,325		
ОТ ( $C_{ал.} = 10$ )	4	2,5	1,5	1,8	3		
$T_{пл}$ , °С	1278	649	839	769	729	700	
$T_K$ , °С	2970	1090	1484	1384	1637	1140	
$\varphi_{\text{э}^{2+/\text{э}}}$ , В	-1,97 (к)	-2,36(к) -2,69(ш)	-2,84(к)	-2,89(к)	-2,92(к)	-2,916(к)	
ЭлС, Ом·м (293 К)	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$4,38 \cdot 10^{-8}$	$3,43 \cdot 10^{-8}$	$23,0 \cdot 10^{-8}$	$50 \cdot 10^{-8}$ (273 К)		
ОЭП ( $Hg=1$ )	27	20,4	27,4	4,1	1,9		
ТП, Вт/(м·К) (300К)	200	156	200	35,3	18,4		
ОТП ( $Hg=1$ )	23,98	19,9	23,98	4,23	2,2		
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	$11,5 \cdot 10^{-6}$	$26,1 \cdot 10^{-6}$	$22 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	$(18,1-21,0) \cdot 10^{-6}$		
ОТЛР ( $Hg=1$ )	~0,06	~0,14	~0,12	0,127	0,1-0,116		
$\Delta H_f^0$ (тв) и $\Delta G_f^0$ (тв), кДж/моль	0 (а)	0	0 (а)	0 (а)	0	0	
$\Delta H_f^0$ (р), кДж/моль	324,6	147,70	178,2	164,4	180	159	
$\Delta G_f^0$ (р), кДж/моль	286,6	113,10	144,3	130,9	146	130	

$\Delta H_{\text{гидр.}}^0 \text{ Э}^{2+}$ , кДж/моль	-14,2	-40,6	-66,6	-81,6	-102,6	
$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	9,80	9,04	9,33	9,16	7,66	7,15
$\Delta H_{\text{исп}}$ , кДж/моль	308,8	128,7	149,95	138,91	150,9	136,8
$S_{\text{ТВ}}^0$ , Дж/(К·моль)	9,50	32,68	41,42	52,3	62,8	71
$C_{\text{р(ТВ)}}$ , Дж/(К·моль)	16,44	24,89	25,31	26,4	28,07	27,1
СЗТН, барн	0,0092	0,063	0,43	1,2	1,3	20( <sup>226</sup> Ra)
Мировое пр-во, т/год	364	325000	112·10 <sup>6</sup>	137000	6·10 <sup>6</sup> (BaSO <sub>4</sub> )	
Биологическая роль	Недостаточно изучена. Антагонист Mg. Be замещает Mg в комплексах с ферментами, нуклеиновыми кислотами и др. лигандами. Это обуславливает его токсичность	Жизненно необходимые макроэлементы		Жизненно необходимые микроэлементы, мало изучены		
		Многие соединения используются в медицине			BaSO <sub>4</sub> – рентгеновская диагностика	
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	0,036 мг	~20 г	1 кг	~320 мг	~1·10 <sup>-5</sup> %	10 <sup>-11</sup> – 10 <sup>-12</sup> %
Суточное поступление с пищей	10-20 мкг	200-420 мг	0,5-1,5 г	0,8-3 мг	0,6-1,7 мг	2·10 <sup>-9</sup> мг
Токсическая доза	токсичен, канцероген	нетоксичен	нетоксичен	токсичен	токсичен	токсичен из-за радиоактивности, max допустимое содержание в организме человека
Летальная доза					3,7 г	
ПДК в воздухе мг/м <sup>3</sup>	0,00001					1·10 <sup>-7</sup> г

3. **На воздухе:** неустойчивы, особенно при повышенной влажности. Покрываются оксидными пленками и теряют блеск. Но! Be, Mg, подобно Al, образуют защитные пленки м.р. в H<sub>2</sub>O, которые снижают их химическую активность:

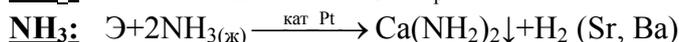
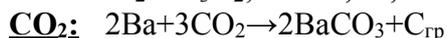
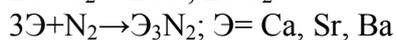
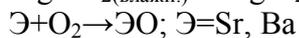


Be, Mg – сравнительно устойчивы при комнатной температуре.

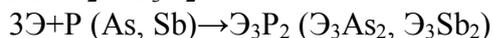
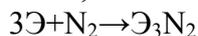
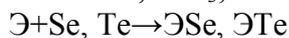
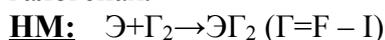


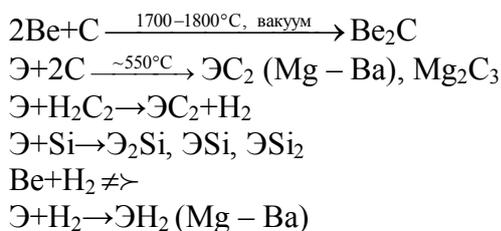
Ca, Sr, Ba – необходимо хранить в керосине, масле, ампулах, герметических железных банках.

4. **СУ:** При СУ реагируют с активными НМ (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и H<sub>n</sub>A. С менее активными НМ (H, C, Si, S и др.) и М реагируют при нагревании:

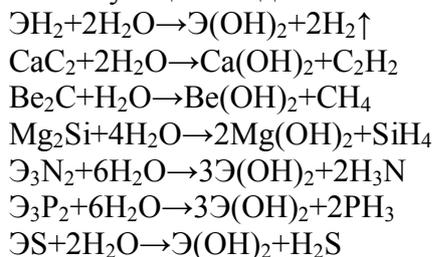


5. **↑Т:** При нагревании реагируют с НМ и М. На воздухе горят в кислороде, азоте, галогенах.



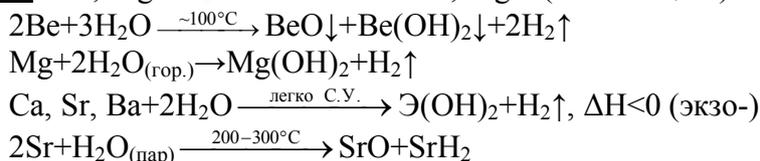


Соединения с H, C, Si, N, P, S легко гидролизуются с образованием Э(OH)<sub>2</sub> и соответствующих соединений с водородом:

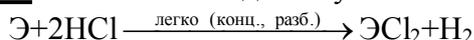


**М:** С металлами, в зависимости от их природы, возможно образование сплавов, твердых растворов, ИМС. Наибольшее практическое значение имеют Be и Mg, сплавы и ИМС Be – бериллиды переходных элементов.

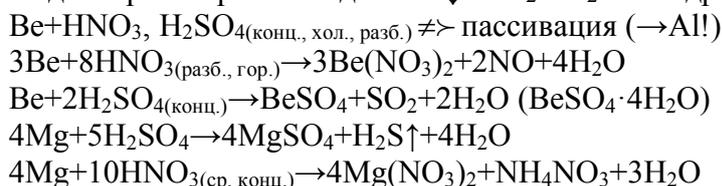
**Н<sub>2</sub>O:** Be, Mg + H<sub>2</sub>O ≠> пленки BeO, MgO (пассивация!)



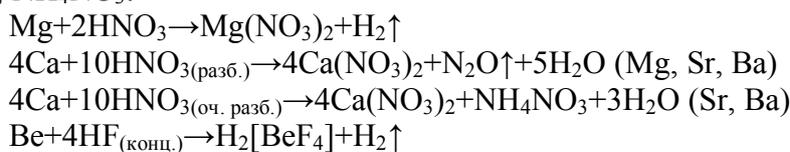
**Н<sub>n</sub>А:** Легко взаимодействуют с HCl любой концентрации:



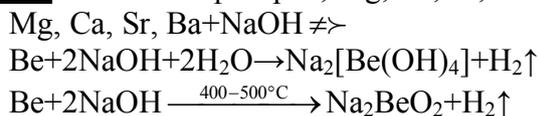
(Из водных растворов осаждаются ↓BeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O и гидраты хлоридов Mg – Ra)



В зависимости от концентрации и соотношения реагентов возможно: ↑H<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:



**МОН:** Be – амфотерен, Mg, Ca, Sr, Ba – основные свойства.



**Нахождение в природе:** Mg, Ca – широко распространены (2.3 и 4.1 масс. доли %, 1-ый десяток) (табл.3.1). Be, Sr, Ba – редкие, Ra – радиоактивен, находят в ничтожных количествах в урановых рудах. В природе встречаются только в соединениях: силикаты, алюмосиликаты (Be, Mg, Ca), галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты:

Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> – берилл; Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O (Mg<sub>6</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>6</sub>]·H<sub>2</sub>O) – асбест, Be(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – хризоберилл, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – бишофит, KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – карналлит, CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> – доломит, MgCO<sub>3</sub> – магнезит, CaCO<sub>3</sub> – кальцит, мел, исландский шпат, мрамор, известняк, SrCO<sub>3</sub> – стронцианит, BaCO<sub>3</sub> – витерит, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – эпсомит (горькая английская соль), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – гипс, CaSO<sub>4</sub> – ангидрид, SrSO<sub>4</sub> – целестин, BaSO<sub>4</sub> – барит (тяжелый шпат), CaF<sub>2</sub> – флюорит, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – фосфорит, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH, F) – апатит.

**Получение.** Природные соединения превращают в безводные галогениды (фториды, хлориды) и оксиды.

При получении металлов из этих соединений используют электролиз расплавов, металлотермию (Na, Mg, Al) и восстановление оксидов углеродом или кремнием.

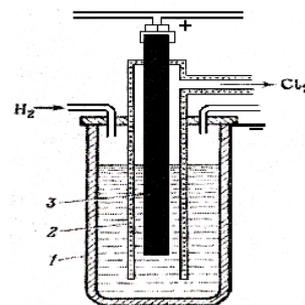
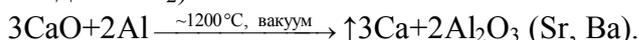
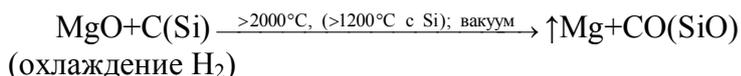
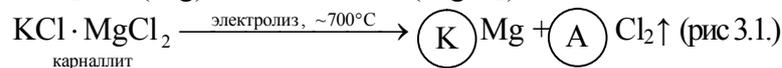
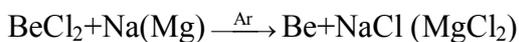
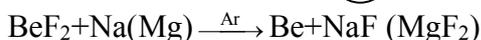
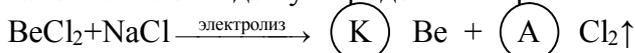


рис 3.1 Схема электролизера.  
1. - стальной кожух (катод),  
2. - диафрагма (керамика),  
3. - графитовый анод.

**Применение.** **Be** – лучший замедлитель и отражатель нейтронов (оболочки ТВЭЛОВ), источник нейтронов  ${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ , устойчив к облучению – окна для рентгеновских трубок. Насыщение поверхности металлов и сплавов бериллием (бериллизирование) увеличивает их прочность, жаростойкость и химическую устойчивость. Бериллиевые бронзы (Cu + до 2.5%Be) имеют высокую твердость, прочность, коррозионную устойчивость. Их применение: авиация (пружины, рессоры, подшипники). Бронзы на основе никеля (Ni + до 4% Be) близки по свойствам к нержавеющей сталям – хирургические инструменты, металлические зубные коронки.

**Mg** – сильный восстановитель → металлургия; раскислитель стали (удаление O<sub>2</sub>, S и др.); осушитель органических жидкостей; геттер в электровакуумной технике; легкие сплавы «электрон» (Mg+Al, Zn, Mn) и «магналии» (до 30% Mg+Al) применяют в авиации, ракетной технике, в приборостроении, фото- и киноаппаратуре.

**Ca** – геттер; раскислитель стали; осушитель органических жидкостей. Получение сплавов на основе Mg, Al, Pb и др.

**Mg, Ca** – металлотермия (получение PЗЭ, V, Nb, Ta, Be, Rb, Cs, Th, U и др.)

**Sr** – геттер; при выплавке меди и бронз связывает S, P, C и повышает их твердость и химическую устойчивость. Восстановитель при получении урана. Радиоактивный изотоп  ${}^{90}\text{Sr}$  используется при изучении кинетики процессов, при лечении глазных и кожных болезней, в дефектоскопах для контроля металлических изделий, в устройствах для борьбы со статическим электричеством, в атомных батареях.

${}^{90}\text{Sr}$  (T<sub>1/2</sub> 27.7 года) образуется при взрывах атомных бомб, являясь β-излучателем ( ${}^{90}_{39}\text{Sr} \xrightarrow{\beta} {}^{90}_{39}\text{Y}$ ), при попадании в организм человека вызывает нарушение обмена веществ, развитие рака крови и костей, влияет на наследственность.

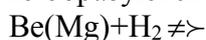
**Ba** – геттер и эмиттер в электровакуумной технике. Получение сплавов.

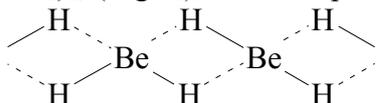
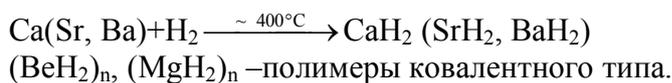
### 3.4. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

Наиболее важные соединения: гидриды, оксиды, пероксиды, гидроксиды, галогениды, фосфаты, нитраты, карбонаты, карбид кальция, бериллиды (главным образом d и f элементов), металлоорганические соединения магния.

#### **Гидриды ЭН<sub>2</sub>.**

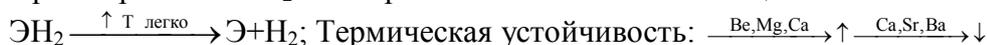
Бесцветные твердые вещества, химически активные, сильные восстановители, легко разлагаются H<sub>2</sub>O и кислотами. Гидриды Be и Mg получают косвенно, а гидриды Ca-Ba легко образуются при взаимодействии металлов с водородом:



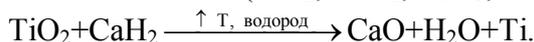


$\text{CaH}_2, \text{SrH}_2, \text{BaH}_2$  – ионного типа.

При нагревании  $\text{ЭH}_2$  легко разлагаются на составляющие элементы:



$\text{CaH}_2$  используется для определения содержания воды, осушения органических веществ, как источник водородного топлива:  $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow + \text{Q}$ , и для получения металлов из оксидов ( $\text{TiO}_2, \text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5$  и др.).



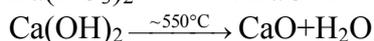
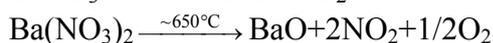
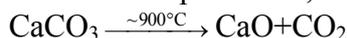
Известны комплексные гидриды:  $\text{Be}[\text{AlH}_4]_2, \text{Mg}[\text{BH}_4]_2, \text{Ca}[\text{AlH}_4]_2$  и др.

Получение:  $(\text{BeH}_2)_n + \text{AlH}_3 (\text{B}_2\text{H}_6) \rightarrow \text{Be}[\text{AlH}_4]_2 (\text{Be}[\text{BH}_4]_2)$ .

Все гидриды – сильные восстановители.

### Оксиды ЭО.

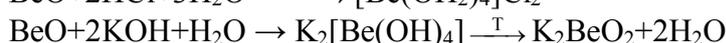
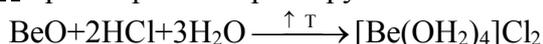
$\text{Be} - \text{Ra}$  энергично взаимодействуют при нагревании с кислородом:  $\text{Э} + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\uparrow T} \text{ЭO}$ ,  $\Delta G_f^0, \text{ЭO} \geq -500 \text{ кДж/моль}$ . В промышленности и в лаборатории ЭО получают термическим разложением карбонатов, нитратов, гидроксидов:



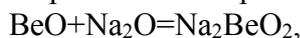
Оксиды ЭО – белые аморфные (прокаленные – кристаллические) твердые вещества, тугоплавкие ( $T_{\text{пл}} \sim 2000-2500^\circ\text{C}$ ) (огнеупоры, особенно  $\text{BeO}, \text{MgO}$ ), химически активные (прокаленные – химически инертные),  $\text{BeO}$  – амфотерен,  $\text{MgO} - \text{BaO}$  – основные свойства.

Оксид	$\text{BeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$	$\text{BaO}$	$\text{RaO}$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	2530	2800	2580	2430	1923	
Свойства	амф.	основн. св-ва, раств. в $\text{H}_2\text{O}$			↑осн.	
Растворимость	п.н.р.	м.р.				x.p. $\text{H}_2\text{O}$

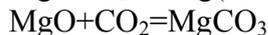
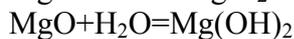
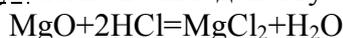
$\text{BeO}$  при нагревании реагирует с кислотами и щелочами:



При прокаливании реагирует с кислотными и основными оксидами:  $\text{BeO} + \text{SiO}_2 = \text{BeSiO}_3$ ,

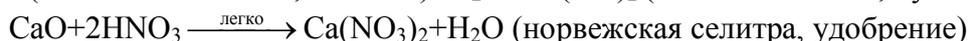


$\text{MgO}$  легко взаимодействует с кислотами, медленно с  $\text{H}_2\text{O}$ , поглощает  $\text{CO}_2$ :



$\text{CaO}$  бурно реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$  и кислотами:

$\text{CaO}$  (негашеная известь, кипелка) +  $\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  (гашеная известь, пушонка)



$\text{SrO}, \text{BaO}, \text{RaO}$  - еще более реакционноспособные вещества.

Применение ЭО.  $\text{BeO}$  – огнеупорный материал (тигли, керамика), замедлитель и отражатель нейтронов  ${}^1_0\text{n}$  в атомной энергетике;

$\text{MgO}$  (жженная магнезия) применяется в медицине для снижения кислотности желудочного сока, при отравлении кислотами, в производстве огнеупоров, строительных материалов, резины.

$\text{CaO}$  – огнеупорный материал (футеровка печей), производство стекла, цемента, удобрений, в металлургии в качестве флюса.

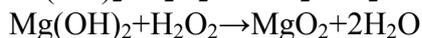
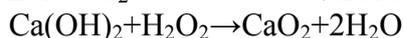
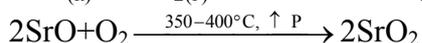
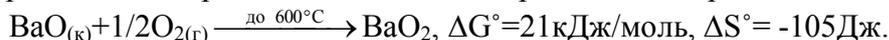
SrO – используется в строительной, стекольной и химической промышленности (производство катализаторов дегидрогенизации).

BaO применяется при изготовлении стекла, эмалей, цементов устойчивых к сульфатным растворам.

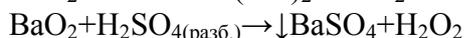
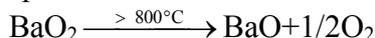
### Пероксиды MO<sub>2</sub>.

Известны MgO<sub>2</sub>, CaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub>. Бесцветные, твердые, реакционноспособные вещества, сильные окислители. BeO<sub>2</sub> неизвестен.

Пероксиды образуются при взаимодействии оксидов с избытком кислорода при нагревании или при взаимодействии гидроксидов с пероксидом водорода:



Эти реакции можно использовать для получения O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

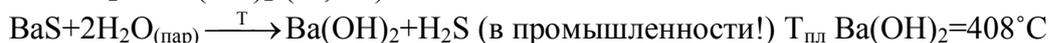
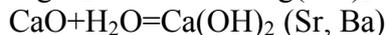
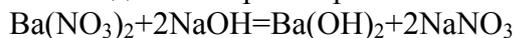


Применение. Пероксиды применяют в различных областях. MgO<sub>2</sub> используется в качестве дезинфицирующего средства при желудочных расстройствах, отбеливании тканей - «Новозон». CaO<sub>2</sub>, SrO<sub>2</sub> применяют в пиротехнике и для средств сигнализации; BaO<sub>2</sub> – при получении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, в качестве катализатора, в зажигательных бомбах, при регенерации воздуха.

### Гидроксиды Э(OH)<sub>2</sub>.

Наиболее распространенные способы получения:

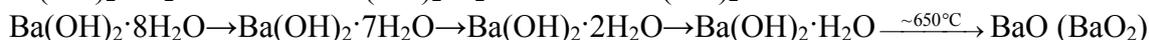
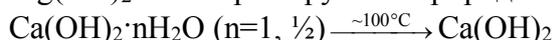
1. Обработка водой оксидов (Ca, Sr, Ba);
2. Взаимодействие растворов солей с гидроксидами щелочных металлов или аммония:



Из растворов выделяются в виде гидратов:



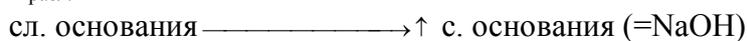
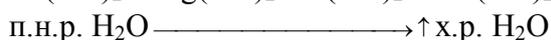
Mg(OH)<sub>2</sub> – минерал брусит в природе.



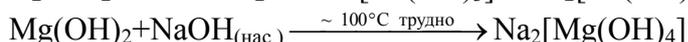
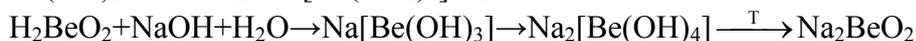
### Физические и химические свойства Э(OH)<sub>2</sub>.

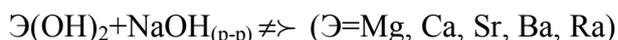
1. Э(OH)<sub>2</sub> – белые твердые вещества, м.р. H<sub>2</sub>O (Ba(OH)<sub>2</sub> х.р.). Растворимость возрастает от Be к Ba, Ra.

В этом же направлении возрастает температура разложения (Э(OH)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{T_{\text{разл}}}$  ЭО + H<sub>2</sub>O) и основные свойства:

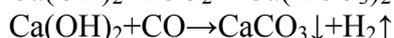
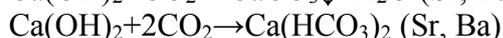
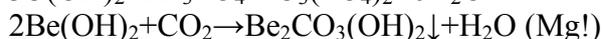
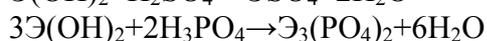
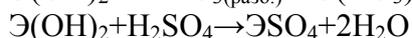
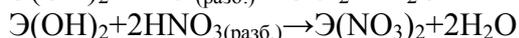
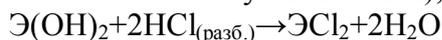


2. Be(OH)<sub>2</sub> амфотерен:





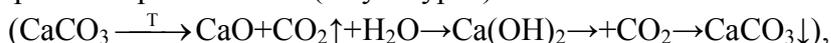
3.  $\text{Э}(\text{OH})_2$  – химически активные вещества, легко реагируют с разбавленными кислотами (простой способ получения солей),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.



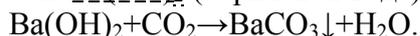
Осадок гидроксида магния растворяется в воде в присутствии солей аммония:



Применение:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (известковое молоко, гашеная известь, пушонка) – вяжущий материал в строительстве (штукатурка):



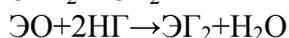
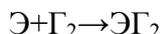
выделение сахара из мелиссы в виде сахаратов  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(1-6)\text{CaO}$ , получение хлорной извести, в медицине при ожогах и отравлениях серной и щавелевой кислотами, в кожевенной промышленности в качестве основания для удаления волос и обезжиривания и в др. областях.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  – при выделении и рафинировании сахара ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2\text{SrO}$  труднее растворим, чем сахарат кальция), улучшение сиккативных свойств масляных красок.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (баритовая вода) – реактив на  $\text{CO}_2$ :



$\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – синтез соединений.

### Галогениды ЭГ<sub>2</sub>, ЭГ<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O.

Известны все. Легко образуются при непосредственном взаимодействии элементов, при действии галогеноводородов на оксиды и гидроксиды:



Фториды ЭF<sub>2</sub> – бесцветные кристаллические вещества, трудно растворимые в воде ( $\text{BeF}_2$  – хорошо растворим), химически инертные,  $T_{\text{пл}} > 800-1000^\circ\text{C}$ .

	$\text{BeF}_2$	$\text{MgF}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{SrF}_2$	$\text{BaF}_2$
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	803	1396	1403	1190	1280
$d, \text{г/см}^3 (20^\circ\text{C})$	1,99	3,13	3,18	4,24	4,83

$\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$  образуют комплексные фториды:  $\text{M}[\text{BeF}_3]$ ,  $\text{M}_2[\text{BeF}_4]$ ,  $\text{M}_3[\text{Be}_2\text{F}_7]$ ,  $\text{Ba}[\text{BeF}_4]$  и др.

$\text{CaF}_2$  – флюорит, плавиковый шпат – применяется в оптике, в металлургии (флюс).

Хлориды, бромиды и иодиды – бесцветные твердые вещества, прочные ( $\Delta H_f^0 > 740 \text{ кДж/моль}$ ), хорошо растворимые в  $\text{H}_2\text{O}$ , гигроскопичные, образуют гидраты и комплексные соединения. Некоторые характеристики хлоридов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Хлориды ЭCl<sub>2</sub>

ЭCl <sub>2</sub>	$\text{BeCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{RaCl}_2$
Тип кристаллов	игольчатые	гексагональные	кубические		моноклинные	
$d, \text{г/см}^3 (20^\circ\text{C}) \rightarrow \uparrow$	1.89	2.32	2.15	3.05	3.86	
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} \rightarrow \uparrow$	~ 440	715	782	873	962	
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C} \rightarrow \uparrow$	520	1412	1600		1560	
$-\Delta H_f^0, \text{ЭCl}_{2(\text{к})}$ кДж/моль $\rightarrow \uparrow$	471	640	798	827	857	(844)
Гидраты ЭCl <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (n=...)	4	12, 8, 6, 4, 2, 1	6, 4, 2, 1	6, 2, 1	2, 1	6, 2

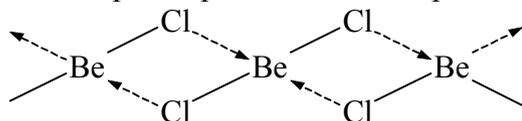
Энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  возрастают от  $\text{BeCl}_2$  к  $\text{BaCl}_2$ :

$\text{BeCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{BaCl}_2$	$\text{RaCl}_2$
471	640	798	827	857	(844)

и по ряду  $\Delta H_f^\circ \text{Cl}_2 - \Delta H_f^\circ \text{Br}_2 - \Delta H_f^\circ \text{F}_2$ :

$\text{CaF}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{CaBr}_2$	$\text{CaI}_2$
1214	798	678	538

В газовой фазе молекулы хлоридов бериллия, магния и кальция имеют линейное строение  $\text{Cl} - \text{E} - \text{Cl}$  (sp гибридизация), а хлориды стронция и бария – угловое (sd гибридизация). Безводный хлорид бериллия – полимер:

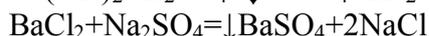
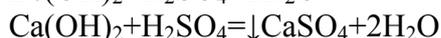
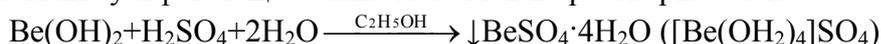


Известны комплексные хлориды:  $\text{Li}_2[\text{BeCl}_4]$ ,  $\text{Ca}[\text{BeCl}_4]$ ,  $\text{Th}_2[\text{BeCl}_4]$ ,  $\text{Na}_2[\text{MgCl}_4]$ ,  $\text{Na}[\text{MgCl}_3]$ ,  $\text{RbCaCl}_3$ ,  $\text{CaBaCl}_4$ ,  $\text{K}_2[\text{SrCl}_4]$  и др.

$\text{MgCl}_2$  применяют для пропитки ткани и древесины с целью повышения огнестойкости, в медицине, при производстве магнезиальных цементов (смесь концентрированного раствора  $\text{MgCl}_2$  с  $\text{MgO}$ ) Из магнезиального цемента (с различными наполнителями – опилки, стружки и др.) изготавливают фибролитовые плиты, подоконники и др. строительные изделия.  $[\text{Mg}(\text{OH})_6]\text{Cl}_2$  – бишофит используется в медицине при отложении солей и в производстве магния.  $\text{CaCl}_2$  – осушитель, теплоноситель. Раствор используют в качестве хладагента ( $T_{\text{зам конц. р-ра}} = 51^\circ\text{C}$ ), для пропитки древесины и тканей с целью придания им огнестойкости, для ускорения полимеризации силиконовых смол. Внутривенные инъекции  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  снимают спазмы сердечно-сосудистой системы, улучшают свертываемость крови, помогают бороться с отеками, воспалениями, аллергией.  $\text{SrCl}_2$  используют в медицине и биологии.

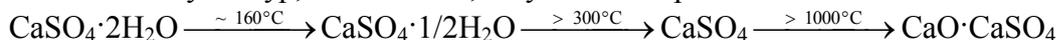
#### Сульфаты $\text{E}\text{SO}_4$ .

Бесцветные кристаллические вещества. Сульфаты Be и Mg – растворимы в воде, Ca – Ra – трудно растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость в воде понижается от Be к Ra ( $\text{Be} \rightarrow \downarrow \text{Ra}$ ). Легко образуются при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на гидроксиды, карбонаты, а сульфаты Ca, Sr, Ba и при действии сульфатов щелочных металлов на растворы солей:



Известны комплексные сульфаты:  $\text{M}_2[\text{E}(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (шенит -удобрение),  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SrSO}_4$ ,  $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SrSO}_4$  и др.

Наибольшее значение имеют сульфаты кальция, которые используют в строительстве, при изготовлении скульптур, в медицине, в бумажной промышленности:



Гипс

штукатурный  
(строительный)

гидравлический  
гипс

гипс, алебастр

$\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

$\downarrow + 1.5\text{H}_2\text{O}$

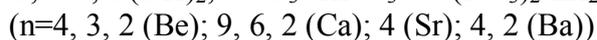
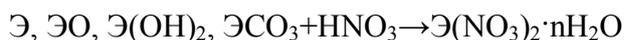
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaSO}_4$

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  гипс

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  английская (горькая) соль используется в медицине в качестве слабительного и для снятия спазмов сосудов, в качестве протравы в текстильной промышленности, при дублении кожи, в производстве огнестойких тканей, бумаги.  $\text{BaSO}_4$  в производстве красок, бумаги, линолеума, при рентгенокопии желудочно-кишечного тракта.  $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$  – белая краска.

#### Нитраты $\text{E}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

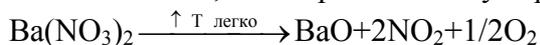
Бесцветные твердые вещества, хорошо растворимые в воде, спирте (Sr, Ba м.р.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), образуются при действии  $\text{HNO}_3$  на металлы, оксиды, гидроксиды и карбонаты:



При нагревании нитраты Be и Mg гидролизуются и разлагаются:



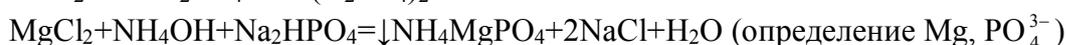
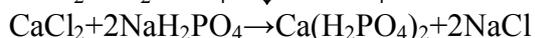
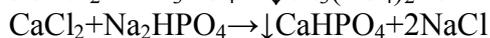
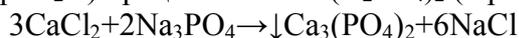
Гидратированные нитраты Ca – Ba обезвоживаются, а затем разлагаются до оксидов значительно легче, чем карбонаты и сульфаты:



Нитраты широко используются при синтезе иных соединений. Нитрат кальция  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (норвежская селитра), который встречается в природе – хорошее удобрение (кальций и азот!). Нитраты стронция и бериллия используют в пиротехнике (Sr – красный цвет, Ba – зеленый).

### Фосфаты.

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфорит (т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ ) – основа костной ткани, производство удобрений.  $\text{CaHPO}_4$  (м.р.  $\text{H}_2\text{O}$ ) преципитат и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ ) используются в качестве удобрений.

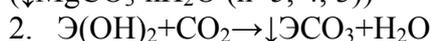
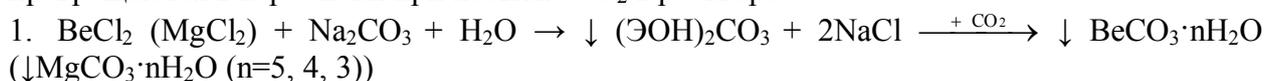


Be образует растворимые фосфаты → опасность – ослабление костей (рахит!)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}^-, \text{Cl}^-)$  – апатит – основа костной и зубной ткани.

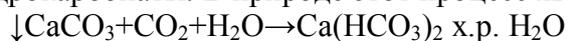
### Карбонаты ЭСО<sub>3</sub> и бикарбонаты Э(НСО<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Бикарбонаты хорошо растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$  и известны только в растворе. Выделен в твердом состоянии лишь  $\text{Mg}(\text{НСО}_3)_2$  – бесцветное, неустойчивое твердое вещество. Карбонаты ЭСО<sub>3</sub> т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ . Бериллий образует тетрагидрат  $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  х.р.  $\text{H}_2\text{O}$  (карбонаты легко образуются при взаимодействии солей с карбонатами щелочных металлов или при взаимодействии гидроксидов Э(ОН)<sub>2</sub> с  $\text{CO}_2$ ). При получении карбонатов Be и Mg, благодаря гидролизу, образуются первоначально основные карбонаты, которые легко превращаются в карбонаты при избытке  $\text{CO}_2$  в растворе:

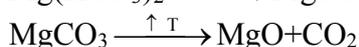
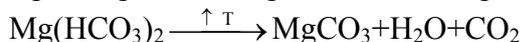


### Химические свойства.

1. При пропускании  $\text{CO}_2$  через суспензию карбонатов они растворяются, образуя гидрокарбонаты. В природе этот процесс является одной из причин жесткости воды:



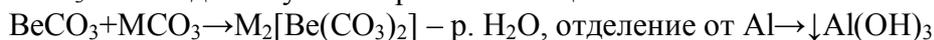
2. При нагревании карбонаты и бикарбонаты разлагаются с образованием оксидов:



Термическая устойчивость ЭСО<sub>3</sub> возрастает от бериллия к барию.

ЭСО <sub>3</sub>	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
T <sub>разл.</sub> , °C	~100	500	~900	~1290	1450

3. ЭСО<sub>3</sub> взаимодействуют с карбонатами щелочных металлов:



4. Известно много двойных карбонатов:  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  или  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  – доломит, встречается в природе в больших количествах;

$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  (T<sub>пл.</sub>=812°C),  $\text{SrCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  и многие другие.

Применение. Наибольшее значение имеет карбонат кальция, который встречается в больших количествах. CaCO<sub>3</sub> – известняк, мел, мрамор, ракушечник – используются в строительстве; кальцит или исландский шпат (от о-ва Исландия) – в оптике; жемчуг

(CaCO<sub>3</sub> с примесью органических веществ и коллоидно-диспергированной водой) – для изготовления украшений. MgCO<sub>3</sub> – в производстве теплоизоляционных материалов. MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – доломит – в строительстве. SrCO<sub>3</sub> – производство эмалей, носитель для палладиевого катализатора процессов гидрогенизации. BaCO<sub>3</sub> – наполнитель для красок, бумаги, резины.

**Жесткость воды.** Вода, содержащая соли магния, кальция, железа (гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды и др.), называется жесткой. Она образует много накипи при кипячении, а мыло в ней не дает пены. Степень жесткости характеризуют содержанием миллимоль-эквивалентов ионов магния и кальция. За единицу жесткости принят 1 миллимоль-эквивалент Ca<sup>2+</sup> (20.04 мг/л) или Mg<sup>2+</sup> (12.16 мг/л). Общая жесткость воды определяется по уравнению:  $\sum Ж = \frac{мг Ca^{2+}}{20,04} + \frac{мг Mg^{2+}}{12,16}$

По содержанию солей различают следующие виды воды:

Вид воды	Ж, ммоль-экв./л
Очень мягкая	0-1,5
Мягкая	1,5-3
Средне-жесткая	3-4,5
Довольно жесткая	4,5-6,5
Жесткая	6,5-11
Очень жесткая	>11

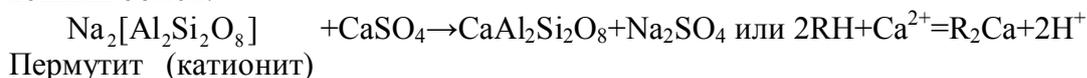
Бывает два вида жесткости: временная и постоянная. Временная (гидрокарбонатная) легко устраняется при кипячении воды: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{T}$  ↓CaCO<sub>3</sub>+↑CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O или химическим путем: Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub>→↓2CaCO<sub>3</sub>+2H<sub>2</sub>O.

Постоянная жесткость, обусловленная содержанием в воде хлоридов и сульфатов кальция и магния, устраняется только химическими методами:

1. CaSO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>→↓CaCO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
2. 3CaSO<sub>4</sub>+2Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>→↓Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

3. Ионообменный метод:

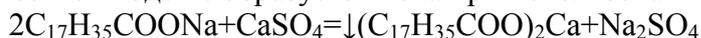
Катионный обмен:



Анионный обмен:



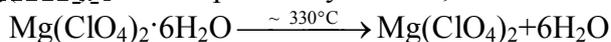
В жесткой воде не образуется пена при использовании мыла:



стеарат натрия осадок и нет пены.

**Иные соединения.**

Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – ангидрон → осушитель;



BeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O – единственный оксалат хорошо растворимый в воде.

BaTiO<sub>3</sub> – сегнетоэлектрик (изменение диэлектрической проницаемости от температуры).

Ba[Pt(CN)<sub>4</sub>] – экраны рентгеновских аппаратов.

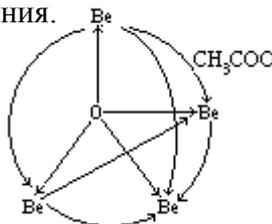
[OBe<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] – перегоняется без разложения.

КЧ: O = 4, Be = 4.

Аналогичное строение имеют соединения:



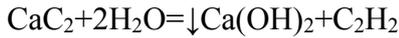
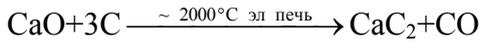
где M = Na, K, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.



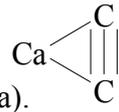
H<sub>3</sub>C-Mg-I – метилмагниид (реактив Гриньяра – органический синтез).

Хлорофилл – комплексное соединение магния, обеспечивающее фотосинтез углеводов из углекислого газа и воды: 6CO<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O→C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>+6O<sub>2</sub> за счет солнечной энергии.

CaC<sub>2</sub> – перкарбид (или карбид) – используется при сварке металлов.



BaS (ZnS) – люминофор (экраны телевизоров).

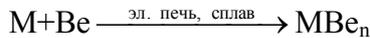
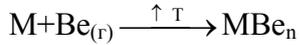


$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  (ацетилен, сварка)

### Бериллиды MBe<sub>n</sub>

(M – переходный металл).

Основные методы получения:



MBe<sub>n</sub> – имеют высокие температуры плавления, обладают большой твердостью и химической устойчивостью. Широко применяются в атомной энергетике (замедлители и отражатели нейтронов NbBe<sub>12</sub>, ZrBe<sub>13</sub>, YBe<sub>13</sub>); в качестве защитных покрытий сталей, сплавов Mo и др. FeBe<sub>2</sub>, MoBe<sub>2</sub>, NiBe и др.; в авиации (валы, подшипники) Ta<sub>2</sub>Be<sub>17</sub>; в ядерной физике и атомной энергетике в качестве источников нейтронов PoBe<sub>13</sub>, AmBe<sub>13</sub>, PuBe<sub>13</sub> и др.

## Глава 4. ЭЛЕМЕНТЫ IIIA ГРУППЫ.

**<sub>5</sub>B**  
**Бор**

**<sub>13</sub>Al**  
**Алюминий**

**<sub>31</sub>Ga**  
**Галлий**

**<sub>49</sub>In**  
**Индий**

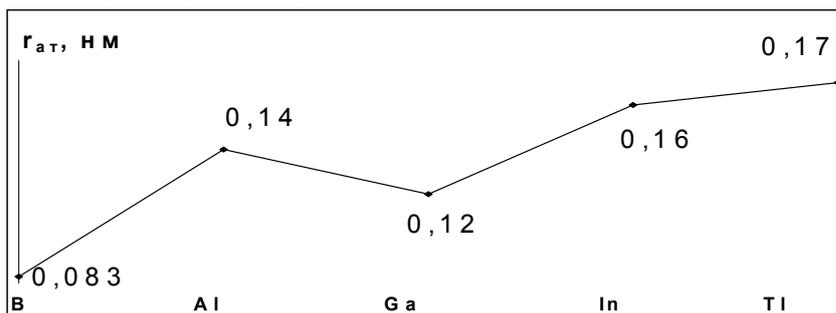
**<sub>81</sub>Tl**  
**Таллий**

### 4.1. ОСОБЕННОСТИ.

Наблюдается переход от неметаллов к металлам. Первые sp-элементы. Валентные электроны  $ns^2p^1$ , в возбужденном состоянии –  $ns^1p^2$  ( $ns^1p_x^1p_y^1p_z^0$ ). Наиболее характерная степень окисления +III, для таллия +I ( $6s^2$  устойчива). Могут быть акцепторами за счет  $p_z$  АО (B) и  $p_z$  и  $d$  АО (Al – Tl).

Легко образуют комплексные соединения (КЧ 4 B; 4, 6 Al, Ga; 4, 6 и более In, Tl).

На предвнешних уровнях различное количество электронов (различная экранизация ядра атомов): 2 у B, 8 у Al, 18 у Ga, In, Tl. Отсюда нет четкой закономерности в изменении



свойств при переходе от бора к таллию.

Сильное отличие B от Al – Tl. Бор – неметалл (малый атомный радиус, сравнительно высокие ЭИ и ОЭ), проявляет большее сходство с Si, чем с Al – Tl. Алюминий – таллий серебристо-белые металлы (Ga – Tl неметаллические свойства сильно развиты!). Все амфотерны (особенно Al, Ga). Основные свойства гидроксидов возрастают от B к Tl.

Al – Tl легкоплавкие ( $T_{пл}$ , °C: ~ 660Al, 29,8 Ga → ↑ 304 Tl). B – тугоплавкий,  $T_{пл} > 2000^\circ\text{C}$ .

B, Al – легкие ( $d$ , г/см<sup>3</sup>=2.3 B и 2.7 Al), Ga – Tl – сравнительно тяжелые: ~ 6 Ga → ↑ ~ 12 Tl.

B по твердости близок к алмазу, Al – пластичен, легко прокатывается до фольги, Ga – Tl – мягкие (In, Tl – режутся ножом!).

В обычных условиях инертные (исключение составляет Tl!). Химическая активность проявляется при нагревании. Бор обладает большим сродством к кислороду и другим элементам, и получить чистый бор чрезвычайно трудно! Бор является полупроводником ( $\Delta E = 1.53$  эВ). Алюминий – конструкционный металл, легкий устойчивый к коррозии, обладает хорошей электро- и теплопроводностью.

Наиболее характерными соединениями, значимыми в практическом применении, являются: гидриды (B, Al), оксиды, гидроксиды, оксобораты, оксоалюминаты, алюмосиликаты, галогениды (фториды, хлориды), сульфаты (Al – Tl), бориды d и f элементов, нитрид и карбид бора.

Основные области практического использования B – Tl и их соединений: атомная энергетика, ракетная техника, авиация, машино- и приборостроение, электроника, полупроводниковая техника, металлургия, строительство.

Бор – биологически активный элемент. Соединения Ga, In и особенно Tl – ядовитые! Сильно токсичны и летучие бораны.

## 4.2. БОР <sub>5</sub>B.

### 4.2.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

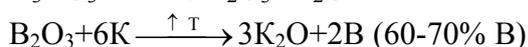
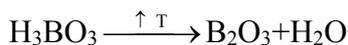
1. С 800 г.г. арабы использовали буру в качестве плавня (флюса). От арабского «*борак*» - кристаллические вещества белого цвета, произошло название буры, а затем и название элемента «бор».

2. В 1702г. Гомберг (Германия) получил борную кислоту из буры:



3. 1777г.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  обнаружили в природе.

4. В 1808г. Ж. Гей-Люссак и Луи Тенар (Франция) впервые получили бор:



5. Несколько позже в том же 1808г. Г Дэви (Англия) получил бор электролизом расплава  $\text{B}_2\text{O}_3$  (примерно той же чистоты). Приоритет открытия элемента бора принадлежит Ж.Гей-Люссаку, Луи Тенару и Гэмфри Дэви.

6. В силу большого сродства бора к кислороду и другим элементам получить чистый бор чрезвычайно трудно. В 1858 Ф. Велер и А. Сент-Клер Дэвиль (Германия) установили две модификации бора: алмазоподобная кристаллическая и аморфная графитоподобная.

7. Однако в 1876г. В. Гампе (Германия) установил, что кристаллический бор это не бор, а борид алюминия  $\text{AlB}_{12}$ , а в 1883г. К. Жоли (Франция) установил состав графитоподобного бора –  $\text{B}_{48}\text{C}_2\text{Al}$ .

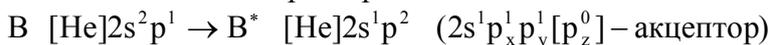
8. Лишь в 1892г. Анри Муассан (Франция) получил бор примерно 90% чистоты магниитермическим методом:



9. Бор 99% чистоты получен в 1909г. (Э. Вейнтрауб – США).

### 4.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

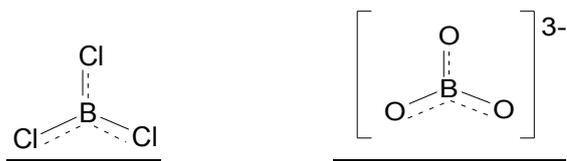
1. ЭК. Бор первый sp элемент. Имея  $1e^-$  на p уровне бор может иметь CO +1, однако такое состояние мало характерно.



Один s электрон промотируется на p – уровень и образование 3-х химических связей более характерно для бора. (Энергия, выделяемая при образовании дополнительных химических связей, превышает энергию, затрачиваемую на промотирование!).

2. Типы гибридизации. Для бора характерны два типа гибридизации:  $sp^2$  и  $sp^3$ .

$sp^2$  – КЧ=3, плоский треугольник  $3(\sigma+\pi)$ :  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ . Наличие свободной  $2p_z$  АО у атома бора приводит к повышению кратности связей B – F, B – Cl, B – O за счет  $\pi$  связей, образующихся при участии  $2p_z$  АО бора и неподеленной электронной пары партнера:

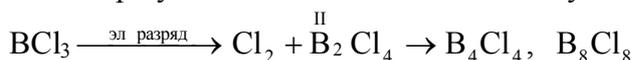


Это приводит к укорочению длин связей в соединениях с  $sp^2$  гибридизацией по сравнению с соединениями с  $sp^3$  гибридизацией:

	$l(\text{B-F}), \text{ нм}$
$\text{BF}_3$	0,129
$\text{BF}_4^-$	0,143

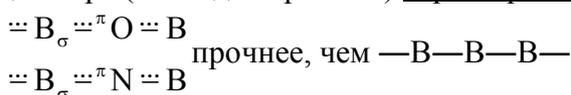
$sp^3 - \text{КЧ}=4$ , тетраэдр,  $4\sigma$ :  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ . Наличие свободной  $2p_z$  АО позволяет бору проявлять  $\text{КЧ}=4$  и образовывать соединения по донорно-акцепторному механизму типа:  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{F}_3\text{B} : \text{NH}_3$  и др.

3. СО. Отрицательные степени окисления мало характерны (гидриды, бориды. Но! Гидриды – электронодефицитные, а бориды большинства металлов – нестехиометрического типа!)  $\text{СО} + \text{III}$  – наиболее характерна. Проявляется при взаимодействии с неметаллами ( $\text{с ЭО} > 2$ ):  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и др. Низшие степени окисления возможны лишь при особых условиях, при этом образующиеся соединения весьма неустойчивы:



4. Атомный радиус (0,0831 нм) сравнительно малый, меньше радиусов Al – Tl.
5. ЭИ. 8 эВ – сравнительно большая, больше ЭИ Al – Tl. Кроме того, ЭИ 2 и 3-го электронов весьма большие ( $\sim 24$  и  $\sim 37$  эВ) и образования ионов  $\text{B}^{3+}$  не происходит ( $\text{B} \neq \text{V}^{3+}$ ). Для бора характерны химические связи ковалентного типа.
6. СЭ. Низкое 0,33 эВ, ЭО средняя = 2.
7. Параметры 4 – 6 обуславливают неметаллические свойства бора со слабой амфотерностью.
8. Бор имеет большее сходство с кремнием (диагональное сходство), чем с элементами IIIA группы (Al – Tl):

- а) B и Si неметаллы.
- б) оксиды  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  полимеры, типичные кислотные оксиды, которым соответствуют слабые кислоты  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ;
- в) характерны многочисленные полимерные оксобораты, оксосиликаты, оксоборосиликаты, оксоалюмосиликаты;
- г) низшие гидриды бора и кремния газообразные, легко гидролизующиеся и воспламеняющиеся на воздухе вещества;
- д) галогениды  $\text{BCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$  и др. легко гидролизуются в воде;
- е) бор и кремний образуют соединения с металлами, обладающие большой твердостью, высокими температурами плавления и химически инертные;
- ж) для бора (как и для кремния) характерны гетероцепи:



Гетероцепи упрочняются за счет донорно-акцепторных химических связей, образующихся за счет свободных  $2p_z$  АО бора и электронных пар кислорода, азота и др. элементов.

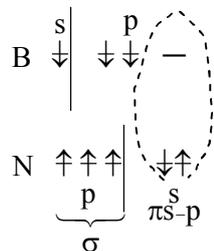


Таблица 4.1 Элементы IIIA группы.

$z$	${}^5\text{B}$ Бор Borium	${}^{13}\text{Al}$ Алюминий Aluminium	${}^{31}\text{Ga}$ Галлий Gallium	${}^{49}\text{In}$ Индий Indium	${}^{81}\text{Tl}$ Таллий Thallium		
Ar	10,811	26,98154	69,723	114,82	204,3833		
ЭК	$[\text{He}]2s^22p^1$	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$		
СО	(-III,-II,-I), 0, (I,II), III	(I, II), III	(I, II) III	(I, II) III	I, III		
$\Gamma_0$ , нм	0,0831	0,143	0,1221	0,1626	0,1704( $\alpha$ )		
$\Gamma_{0^+}$ , нм			0,113	0,132	0,149		
$\Gamma_{0^{3+}}$ , нм	0,023	0,057	0,062	0,092	0,105		
$V_M$ , см <sup>3</sup>	4,62	10,00	11,81	15,71	17,24		
ЭИ $\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+ + e$ , эВ	8,298	5,984	5,998	5,786	6,101		
ЭИ $\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + e$ , эВ	25,155	18,828	20,514	18,869	20,428		
ЭИ $\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + e$ , эВ	37,930	28,446	30,710	28,03	29,83		
$\Sigma$ ЭИ, эВ	71,383	53,258	57,222	52,685	56,366		
СЭ $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$ , эВ	-0,30	-0,45	-0,39	-0,72	-0,50		
ЭО	2,01(2,04)	1,47(1,61)	1,82(1,81)	1,49(1,78)	1,44(1,62 Tl <sup>1+</sup> )		
Кларк, масс.доли, %	$1 \cdot 10^{-3}$	8,8	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$		
Место	39	3	35	69	59		
Изотопы (%)	10 (19,9), 11 (80,1)	27 (100)	69 (60,11), 71 (39,89)	113 (4,3), 115 (95,7)	203 (29,52), 207 (70,48)		
Открытие	год	1808	1825	1875	1863	1861 спектр	1862 получен
	автор	Ж.Л.Гей-Люссак, Л.Ж. Тенар (Г Дэви)	Х.К.Эрстед	П.Э. Лекок де Буа-Бодран	Ф.Раих и Г.Рихтер	У. Крукс	К.А. Лами
	страна	Франция, (Англия)	Дания	Франция	Германия	Англия	Франция
	город	Париж; (Лондон)	Копенгаген	Париж	Фрейберг	Лондон	Париж
АС	Твердые вещества						
	неметалл	металлы					
Цвет	серо-черный	Серебристо-белый					
Кристаллическая решетка (КЧ)	$B_{12}$ T $\alpha$ -PЭ, $\beta$ -PЭ P, M, Г	ПУК-12	$\alpha$ -OP, $\beta$ -P (7), $\gamma$ -P (7), $\gamma \rightarrow \alpha$ 238K	T	$\alpha$ -Г (12), $\beta$ -КГЦ (8), $\gamma$ -КГЦ, $\alpha \rightarrow \beta$ 503K		
$l$ э-э, нм	0,175	0,286		0,3251	0,3408		
E э-э, кДж/моль	335	~200		~85	~63		
$d_r$ , г/см <sup>3</sup>	2,340 (B)	2,698	5,907	7,310	11,85		
$d_{ж}$ , г/см <sup>3</sup> при $T_{пл}$			6,1136		11,29		
OT ( $C_{ал.}=10$ )	9,5	2,6	1,2-1,5	1,1-1,2	1,5		
$T_{пл}$ , °C	2030	660,4	29,78	156,17	303,55		
$T_{к}$ , °C	2550	2467	2070	20,75	1,457		
$\Phi_{\text{Э}^+/\text{Э}}^0$ , В				-0,126 (к)	-0,3363 (к)		
$\Phi_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0$ , В			-0,45 (к)				
$\Phi_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^0$ , В	-890 (к) -1,79 (ш)	-1,676 (к) -2,300 (ш)	-0,53 (к)	-0,34 (к) -1,00 (ш)	+0,72 (к)		
ЭЛС, Ом·м (273 К)	18000	$2,6548 \cdot 10^{-8}$	$27 \cdot 10^{-8}$	$8,37 \cdot 10^{-8}$	$18,0 \cdot 10^{-8}$		
ОЭП (Hg=1)	$\sim 52 \cdot 10^{-11}$ диэлектрик	35,4	~3,5	11,2	5,2		
ТП, Вт/(м·К) (300K)	27,0	2,37	40,6	81,6	46,1		
ОТП (Hg=1)	3,2	2,8	4,8	~9,8	5,5		
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	$5 \cdot 10^{-6}$	$23,03 \cdot 10^{-6}$	$11,5 \cdot 10^{-6}$	$33 \cdot 10^{-6}$	$28 \cdot 10^{-6}$		
ОТЛР (Hg=1)	0,027	0,12	0,063	~0,18	0,15		
$\Delta H_f^0$ и $\Delta G_f^0$ (тв), кДж/моль	0 ( $\alpha$ )	0	0( $\alpha$ )	0( $\alpha$ )	0( $\alpha$ )		

$\Delta H_{f(r)}^0$ , кДж/моль	562,7	326,4	277,0	243,30	182,21
$\Delta G_{f(r)}^0$ , кДж/моль	518,8	285,4	238,9	208,71	147,41
$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль	22,2	10,67	5,59	3,27	4,31
$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль	538,9	293,72	256,1	226,4	168,1
$S_{TB}^0$ , Дж/(К·моль)	5,86	28,33	40,88	57,82	64,18
$C_{p(TB)}$ , Дж/(К·моль)	11,09	24,35	25,86	26,74	26,32
СЗТН, барн	$3837^{10}B$ $0,005^{11}B$	0,233	2,9	194	3,4
Мировое пр-во, т/год	$1 \cdot 10^6 (B_2O_3)$	$15 \cdot 10^6$	30	75	30
Биологическая роль	недостаточно изучена, микроэлемент соединения используются в медицине	физиологически важный элемент, используется в медицине	недостаточно изучена, стимулятор	недостаточно изучена, стимулятор, тератоген	недостаточно изучена, тератоген
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	~20мг	61 мг	мышцы $1,4 \cdot 10^{-7} \%$	мышцы $\sim 1,5 \cdot 10^{-6} \%$	мышцы 0,07 мг/кг
Суточное поступление с пищей	1–3 мг	~45 мг			0,0015 мг
Токсическая доза	токсичен в избытке	имунотоксичен	малотоксичен	токсичен	токсичен
Летальная доза	4 г	5 г		30 (>200) мг	(600) мг
ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>	0,01 (B)	0,01 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			0,0001 (карбонат)

**Физические свойства.** Свойства бора сильно зависят от чистоты. Учитывая большое сродство бора к O, N, C, S и др. элементам получить чистый бор чрезвычайно трудно. В связи с этим параметры чистого бора (99,999%) сильно отличаются от аналогичных параметров других образцов. Например, для  $T_{пл}$  приводятся следующие значения 2075°С и 2030°С. Свойства бора 99,999% чистоты:

Цвет бц. (загрязненный – коричн., черный)  
 $d$ , г/см<sup>3</sup> 2,34  
 $T_{пл}$ , °С 2030  
 $T_{к}$ , °С 2550  
 $OT (C_{ал}=10)$  9,5

Установлено 6 модификаций бора:

- тетрагональная,
- $\alpha$ -ромбоэдрическая ( $a=506,7$ ;  $\alpha=58^\circ 4'$ )
- $\beta$ -ромбоэдрическая ( $a=1014,5$ ;  $\alpha=65^\circ 12'$ )
- ромбическая
- моноклинная или триклинная
- гексагональная

Наиболее устойчивая, состоящая из икосаэдров.  $B_{12}$  (12 вершин, 20 граней), соединенных вершинами, структура особенно прочная.

Бор диамагнитен, полупроводник ( $\Delta E=1,53$  эВ).

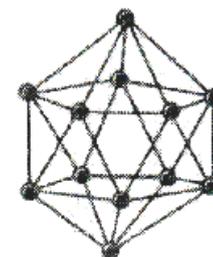


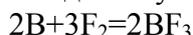
рис.4.1  $\beta$ -ромбоэдрическая модификация Бора.

### Химические свойства.

1. **СУ:** Бор инертен при обычных условиях.

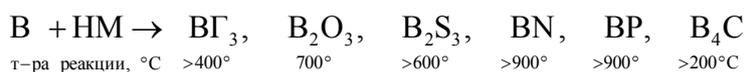
$B + \text{воздух}, O_2, Cl_2 - I_2, H_2O, \text{кислоты}, \text{щелочи} \neq \text{>}$

Взаимодействует только с сильнейшим окислителем – фтором:

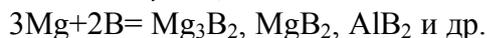


2. **↑T:** При нагревании химически активен: взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, углеродом, металлами, с кислотами окислителями и щелочами. Аморфный бор более химически активен, чем кристаллический.

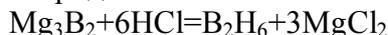
3. **НМ:** При взаимодействии с неметаллами бор выступает в качестве восстановителя:



4. **М:** С активными металлами возможно образование боридов стехиометрического состава, (бор – окислитель):



Эти бориды химически активные и легко разлагаются кислотами:

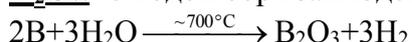


С переходными металлами образуются инертные, тугоплавкие нестехиометрического состава бориды (типа фаз внедрения):

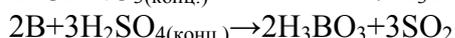
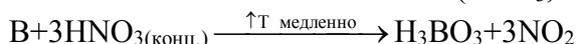


Бориды d и f элементов имеют широкое практическое применение.

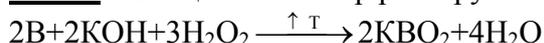
5. **Н<sub>2</sub>О:** С водой бор взаимодействует лишь при высоких температурах:



6. **НnА:** С HF и HCl бор не взаимодействует. HF(HCl)<sub>кипящие</sub> + B ≠ >. Бор реагирует с горячими кислотами окислителями (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>+HCl):



7. **МОH:** Со щелочами бор реагирует в присутствии окислителя:



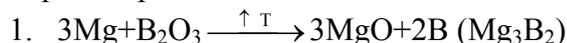
Лишь аморфный бор медленно реагирует с концентрированной NaOH при нагревании:



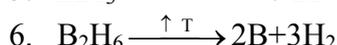
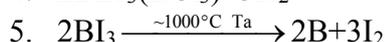
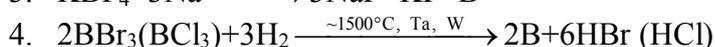
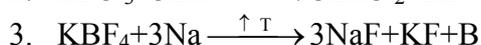
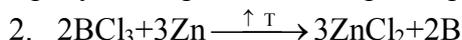
**Нахождение в природе.** В природе бор встречается в виде двух изотопов: <sup>10</sup>B 19,9%, самое максимальное сечение захвата тепловых нейтронов - 3837 барн, и <sup>11</sup>B 80,1%, самое минимальное среди всех элементов сечение захвата тепловых нейтронов - 0,005 барн.

В природе в свободном виде не встречается. Сравнительно мало распространен. Кларк 1·10<sup>-3</sup>%. Образует более 80-ти минералов. Основные, имеющие промышленное значение: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – сассолин; Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O ≡ Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O – бура, тинкал; Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O – кернит; MgCaB<sub>6</sub>O<sub>11</sub>·6H<sub>2</sub>O – гидробороцит; MgHBO<sub>3</sub> – ашарит, CaBSiO<sub>4</sub>(OH) – датолит. Бор содержат воды горячих источников, нефтяных скважин и зола каменных углей.

**Получение.** Из природных соединений получают: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BГ<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, KBF<sub>4</sub>. Используют металлотермию, восстановление галогенидов водородом, термическое разложение иодида бора и осаждение кристаллического бора на раскаленной Ta или W проволоке, крекинг бороводородов:



Продукты обрабатывают при нагревании разбавленной HCl. Получают MgCl<sub>2(p-p)</sub> и B<sub>тв(амф.)</sub>.



**Применение бора.**

1. <sup>10</sup>B и карбид бора используются в ядерной энергетике для изготовления регулирующих стержней (поглотители нейтронов) и биологической защиты от нейтронов.

2. Элементарный бор – исходный материал для получения боридов d и f элементов.

3. Бор – легирующая добавка в сплавы для повышения твердости и стойкости против коррозии.

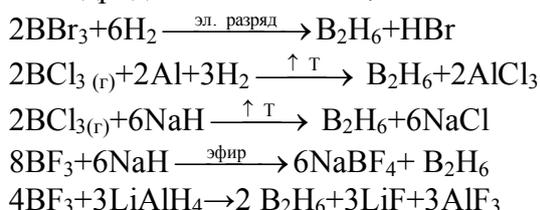
#### 4.2.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

**Гидриды (бораны, бороводороды).**

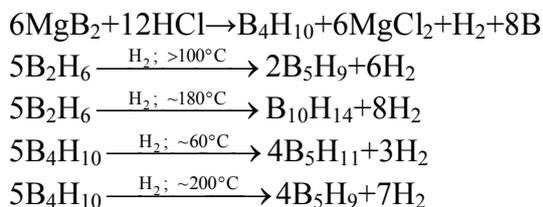
Гидридов бора и их производных известно довольно много. Химия бороводородов начинает конкурировать с химией углеводородов. Бораны по составу подобны водородным

соединениям углерода (дибораны  $B_2H_6$  и этан  $C_2H_6$ ), а по свойствам они ближе всего к силанам ( $\Delta G_f^0 > 0$ , неустойчивы, легко окисляются и самовоспламеняются, легко гидролизуются). Простейший гидрид бора  $BH_3$  не существует. В силу координационной ненасыщенности он димеризуется с образованием диборана  $B_2H_6$ . В диборане КЧ  $B=4$ , возникают 3-х центровые химические связи, что приводит к понижению энергии системы. И  $B_2H_6$  термодинамически более устойчив, чем  $BH_3$ . Непосредственно бор не взаимодействует с водородом, т.к.  $B+H_2 \neq B_nH_m$ ,  $\Delta G_f^0 \gg 0$ . Гидриды бора можно получить только косвенно.

Диборан  $B_2H_6$  получают гидрированием галогенидов бора в электролизе, в присутствии активных металлов и их гидридов, или взаимодействием  $BF_3$  с алюмогидридом лития  $LiAlH_4$ .



При получении других гидридов бора используют термическое разложение диборана, тетраборана в атмосфере водорода или взаимодействие боридов активных металлов с разбавленными кислотами:



При этих методах, как правило, образуется смесь различных гидридов с водородом. Фракционной перегонкой смеси в отсутствие воздуха получают отдельные бораны.

Среди боранов можно выделить два основных типа:

$B_nH_{n+4}$ :  $B_2H_6(\text{г})$ ,  $B_5H_9(\text{ж})$ ,  $B_6H_{10}(\text{ж})$ ,  $B_{10}H_{14}(\text{тв})$  и др.

$B_nH_{n+6}$ :  $B_4H_{10}(\text{г})$ ,  $B_5H_{11}(\text{ж})$ ,  $B_6H_{12}(\text{ж})$ ,  $B_9H_{15}(\text{ж})$  и др.

Ниже приведены некоторые свойства боранов:

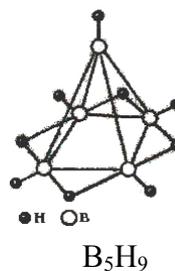
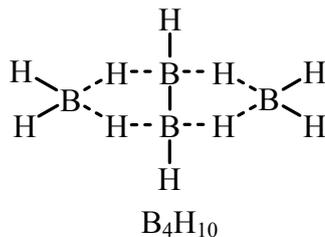
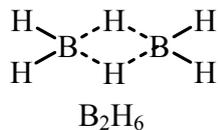
	$B_2H_6$	$B_4H_{10}$	$B_5H_{11}$	$B_5H_9$	$B_6H_{10}$	$B_{10}H_{14}$
$T_{пл}, ^\circ C$	-165	-120	-122	-47	-68	98,9
$T_{к}, ^\circ C$	-93	18	63	60	108	213
$d, \text{г/см}^3$	0,45(ж)			0,62(ж)	0,70(ж)	0,92(0,78(ж))

Низшие бораны  $B_2H_6$ ,  $B_4H_8$ ,  $B_4H_{10}$  и др. – бесцветные газообразные вещества, легко воспламеняются на воздухе. Бораны, содержащие большое число атомов бора и водорода – жидкие или твердые очень летучие вещества. Они более устойчивы на воздухе. Бораны обладают резким неприятным запахом, относятся к ядовитым веществам.

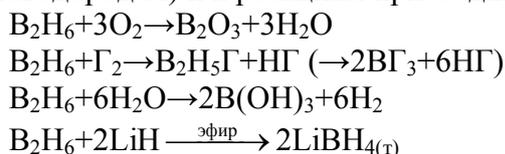
Бораны – электронодефицитные соединения. В них не хватает электронов для образования двухэлектронных двухцентровых химических связей. Стабилизация молекул боранов происходит за счет образования, помимо двухцентровых двухэлектронных связей, трехцентровых химических связей ( $B_2H_6$  и  $B_4H_{10}$ ); а в  $B_5H_9$  – пятицентровых, за счет образования остова из 5 атомов бора (тетрагональная пирамида) и повышения КЧ бора до шести. Например в  $B_2H_6$  ( $sp^3$  гибридизация атомов бора) возникают 4 химические двухцентровые связи  $B-N$  и две трехцентровые  $B---N---B$ .

В  $B_4H_{10}$ : шесть  $B-N$ , одна  $B-B$  и 4 химические связи трехцентровые –  $B---N---B$ .

В молекуле  $B_5H_9$  (24 электрона) есть 5 химических связей  $B-N$  (10 электронов), 4 трехцентровые химические связи  $B---N---B$  (8 электронов), остальные шесть электронов охватывают остов из 5-ти атомов бора (пятицентровая делокализация!)



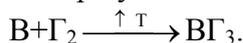
Бораны – весьма химически активные вещества: легко окисляются, гидролизуются, склонны к реакциям замещения водорода на галогены и органические радикалы (подобно углеводородам) и к реакциям присоединения:



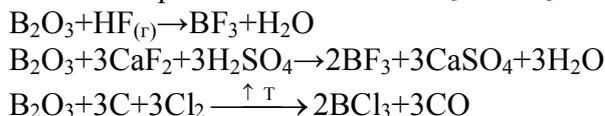
Известны иные гидридобораты:  $NaBH_4(\text{т})$ ,  $Be[BH_4]_2(\text{т})$ ,  $Al[BH_4]_3(\text{ж})$ , и др. Все гидридобораты сильные восстановители, химически активные вещества. Применяются в качестве восстановителей в органическом синтезе. Бораны – ракетное топливо. При их сгорании выделяется значительно большее количество тепла, чем при сгорании углеводородов ( $B_2H_6$  – 2025 кДж/моль, а  $C_2H_6$  – 1425 кДж/моль).

### Галогениды бора.

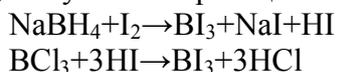
Легко образуются из элементов при нагревании (с фтором реакция протекает без нагревания!):



Наибольшее применение имеют  $BF_3$  и  $BCl_3$ . Их получают из оксида бора по реакциям:



$BI_3$  получают по реакциям:



Температуры плавления и кипения возрастают от  $BF_3$  к  $BI_3$ , а энтальпии образования и энергии связи  $B-\Gamma$ , наоборот, уменьшаются:

$B\Gamma_3$	$BF_3$	$BCl_3$	$BB\Gamma_3$	$BI_3$
СУ: цвет, АС	бц., г	бц., ж	бц., ж	бц., крист.
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} \rightarrow \uparrow$	-127	-107	-46	43
$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C} \rightarrow \uparrow$	-101	-13	90	210(разл.)
$\Delta H_f^0, \text{кДж/моль} \rightarrow \downarrow$	-1130	-427	-237	-37.7
$E_{B-\Gamma}, \text{кДж/моль} \rightarrow \downarrow$	644	443	376	284
$B-\Gamma(\text{т}), \text{нм} \rightarrow \uparrow$	0,131	0,173	0,189	0,212

$\longrightarrow \uparrow$  деформируемость  $B\Gamma_3$  и  $E_{\text{м.м.в.}} B\Gamma_3-B\Gamma_3$   
 $\longleftarrow \downarrow$  радиус  $\Gamma^-$  и  $\uparrow$  прочность связи  $B-\Gamma$

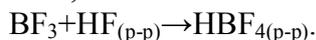
$B\Gamma_3$  – мономеры, структура – плоский треугольник ( $sp^2$  гибридизация). Кратность связей  $B-\Gamma$  несколько повышена по сравнению с одинарной  $\sigma$  связью  $B-\Gamma$ , из-за дополнительного донорно-акцепторного взаимодействия свободной р АО бора и электронных пар галогенов:

$B\Gamma_3$ :	$BF_3$	$BCl_3$	$BI_3$
$r_{B-\Gamma}, \text{нм}: \text{опыт}$	0,130	0,175	0,187
расчет	0,152	0,187	0,199

Тригалогениды бора  $B\Gamma_3$  – кислоты Льюиса, акцепторы электронных пар.  $BF_3$  – самая сильная кислота Льюиса. Благодаря акцепторным свойствам  $B\Gamma_3$  легко взаимодействуют с носителями электронных пар с образованием соединений состава  $B\Gamma_3 \cdot R$  или  $BF_4^-$  (КЧ  $B=4$ ,  $sp^3$  гибридизация). Например, для  $BF_3$  получены:  $F_3B:OH_2$ ,  $F_3B:NH_3$ ,  $F_3B:O(C_2H_5)_2$  и др.

$\text{BF}_3$  и  $\text{BCl}_3$  используются в органическом синтезе в качестве катализаторов и для синтеза соединений бора с органическими реагентами.

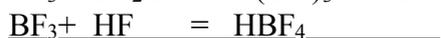
При взаимодействии  $\text{BF}_3$  с раствором  $\text{HF}$  образуется  $\text{HBF}_4$  ( $\text{H}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ ) – кислота более сильная, чем  $\text{HF}$ :



$\text{HBF}_4$  можно получить из гидроксида  $\text{B}(\text{OH})_3$ :



$\text{HBF}_4$  образуется и в процессе гидролиза  $\text{BF}_3$ :



(Гидролиз  $\text{BBr}_3$  –  $\text{BI}_3$  протекает без осложнений по реакции:



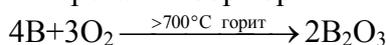
Тетрафтороборат водорода  $\text{HBF}_4$  известен только в растворе. При выделении разлагается на  $\text{BF}_3$  и  $\text{HF}$ . Соли  $\text{HBF}_4$  более устойчивы. По свойствам и строению подобны перхлоратам.  $\text{M}[\text{BF}_4]$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) – м.р.  $\text{H}_2\text{O}$  и изоморфны соответствующим перхлоратам. Остальные тетрафторобораты х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{Pb}[\text{BF}_4]_2$  и  $\text{Sn}[\text{BF}_4]_2$  используются при электролитическом рафинировании свинца и олова, а  $\text{KBF}_4$  при получении бора.

Известны тетрафторобораты с неметаллическими катионами:  $\text{NOBF}_4$ ,  $\text{NO}_2\text{BF}_4$ ,  $[\text{ClF}_2][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{ClO}_2][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{XeF}_5][\text{BF}_4]$ ,  $\text{O}_2[\text{BF}_4]$ . Соединения  $\text{M}[\text{B}\Gamma_4]$  ( $\Gamma=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) нехарактерны. Известны тетрахлоробораты  $\text{M}[\text{BCl}_4]$  ( $\text{M}=\text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и для хлора – иода получены соединения с объемными катионами  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]^+$  и  $[\text{N}(\text{CN}_3)_4]^+$ .

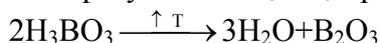
### Соединения бора с кислородом.

#### Оксиды и гидроксиды.

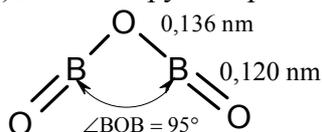
При нагревании бор горит в кислороде:



Легко образуется из  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при нагревании:

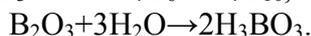


$\text{B}_2\text{O}_3$  образует несколько модификаций. Кристаллический  $\text{B}_2\text{O}_3$  имеет  $T_{\text{пл}}=450^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}}=2200^\circ\text{C}$  и  $\Delta H_f^0 = -1461 \text{ кДж/моль}$ . Расплав  $\text{B}_2\text{O}_3$  легко переходит в стеклообразное, полимерное состояние  $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$  и очень трудно кристаллизуется. В парах существуют угловые молекулы:

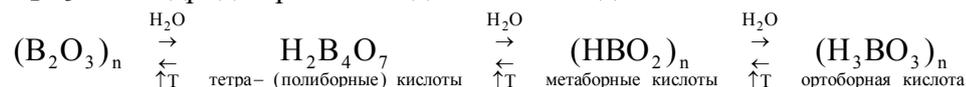


В  $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$  цепи (связи)  $-\text{B}-\text{O}-\text{B}-$  легко разрываются при гидратации. В этом проявляется больше сходства с оксидами фосфора, чем с прочным оксидом кремния  $\text{SiO}_2$  (связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  очень прочные).

$\text{B}_2\text{O}_3$  как и  $\text{P}_4\text{O}_6$  и  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ , гигроскопичен и легко взаимодействует с водой:

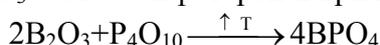


$\text{B}_2\text{O}_3$  – ангидрид. При взаимодействии с водой:



происходит ступенчатая гидратация с образованием полиборных, метаборных и ортоборной кислот. При нагревании  $\text{H}_3\text{BO}_3$  происходит дегидратация и конечным продуктом является стеклообразный  $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$ .

$\text{B}_2\text{O}_3$  – слабоамфотерен и при нагревании реагирует с кислотными оксидами:

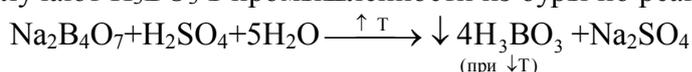


В водном растворе все борные кислоты (поли- и метаборные) легко превращаются в ортоборную кислоту (или просто борную)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Образующаяся в процессе дегидратации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  метаборная кислота  $\text{HBO}_2$  образует три кристаллические формы: кубическую,

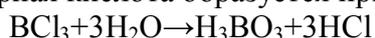
моноклинную и ромбическую. Наиболее устойчива кубическая форма (каркасная структура, состоящая из тетраэдров  $\text{BO}_4$ , связанных водородными связями). Моноклинная модификация состоит из цепей  $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$ , а ромбическая состоит из молекул  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]$ , объединенных водородными связями в слои. В газообразном состоянии  $\text{HBO}_2$  – почти линейные молекулы  $\text{H}-\text{O}-\text{B}=\text{O}$ .

$(\text{H}_3\text{BO}_3)_n$  – бесцветное кристаллическое вещество, слоистое строение за счет водородных связей, м.р.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $0^\circ\text{C} - 2.6\%$ ,  $100^\circ\text{C} - 28.1\%$ , в растворе очень слабая одноосновная кислота:  $K_1 = 5.8 \cdot 10^{-10}$ . Кислотные свойства проявляются за счет образования тетрагидроксборат-иона  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ :  $\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{B}(\text{OH})_4]^- + \text{H}^+$ .

Получают  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в промышленности из буры по реакции:



Борная кислота образуется при гидролизе тригалогенидов бора. Например:

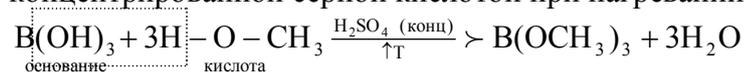


$\text{H}_3\text{BO}_3$  – слабоамфотерна:



$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HClO}_4 \rightarrow \text{B}(\text{ClO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Только с сильными кислотами!),  $\text{BPO}_4$ ,  $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$  и др. – легко гидролизуются.

**Обнаружение** (открытие)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – качественная реакция  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с метанолом и концентрированной серной кислотой при нагревании:



$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  – метиловый эфир борной кислоты (триметоксибор) при поджигании горит с образованием красивого зеленого пламени.

**Строение.**  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

имеют структурную единицу  $\text{BO}_3^{3-}$  ( $\text{sp}^2$  гибридизация, треугольник).

В твердом состоянии образуются циклы, цепи, слои за счет водородных связей  $\text{H} \cdots \text{O}$ .

$\text{H}_3\text{BO}_3$  имеет слоистое строение. (Рис. 4.2)

Расстояние между слоями равно 0,318 нм.

Слои связаны слабыми межмолекулярными связями

**Применение.**  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – антисептик, широко используется в медицине и в быту.

$\text{H}_3\text{BO}_3$  – реагент в синтезе оксоборатов и др. соединений.

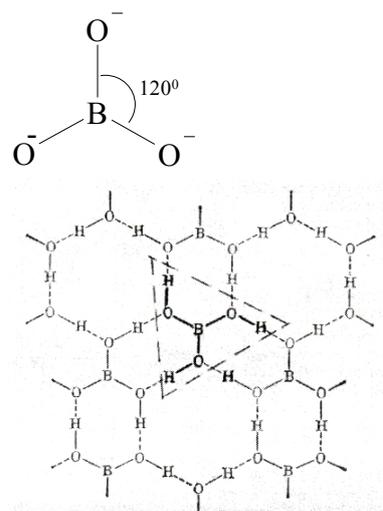
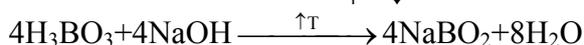
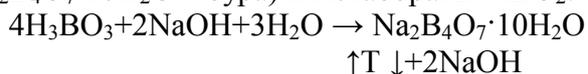


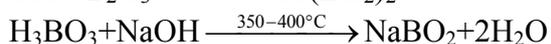
Рис. 4.2  $\text{H}_3\text{BO}_3$

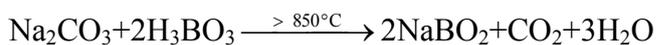
### **Оксобораты металлов.**

Образуются при нейтрализации борной кислоты щелочами. При этом, в силу меньшего гидролиза и растворимости, образуются полиоксобораты (легче всего тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – бура) и метабораты  $\text{MBO}_2$ . Ортобораты не образуются!



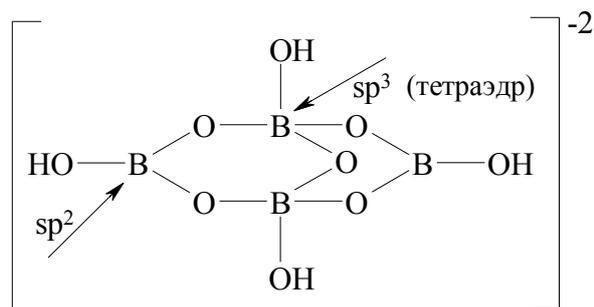
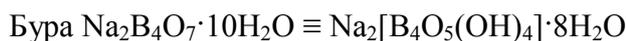
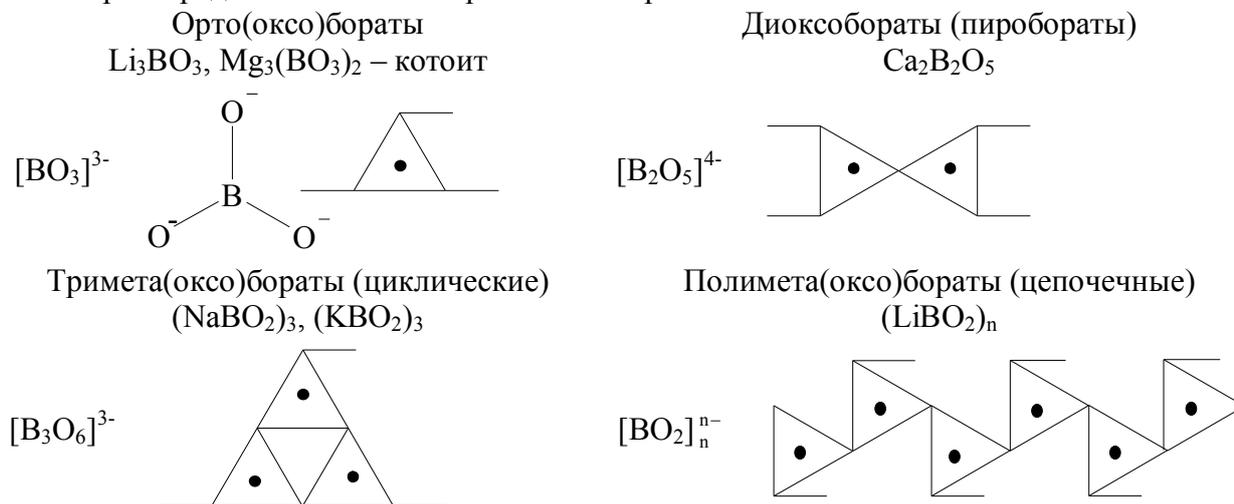
Безводные оксобораты получают при сплавлении  $\text{B}_2\text{O}_3$  или  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с оксидами, карбонатами металлов или при нагревании в автоклаве  $\text{B}_2\text{O}_3$  с гидроксидами металлов. В частности, последние способы используют при получении триоксоборатов  $\text{M}_3\text{BO}_3$  или  $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{BO}_3)_2$ .





**Оксобораты** – бесцветные твердые вещества. В водных растворах гидролизуются. Практически все оксобораты – полимеры и легко переходят в стекловидное состояние. Большинство оксоборатов нерастворимы (или мало растворимы) в воде. Растворимы в воде только оксобораты элементов IA группы.

Известно очень много оксоборатов различного состава и строения. Ниже приведены некоторые представители оксоборатов и их строение:



**Применение.** Наибольшее применение имеет бура. Она используется в производстве специальных стекол, эмалей, моющих средств, удобрений, в медицине при лечении эпилепсии, при крашении тканей в качестве протравы и при пайке металлов в качестве флюса.

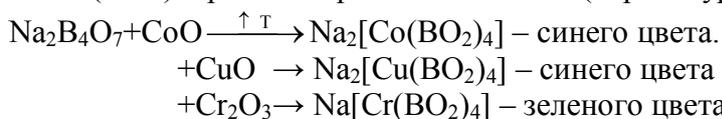
Бура, как и все оксобораты, в водной среде подвержена гидролизу:



Состав оксоборатов в растворе зависит от характера среды:



**Полиметаоксобораты.** При сплавлении буры с оксидами переходных металлов образуются полимета(оксо)бораты – окрашенные стекла (перлы буры!)

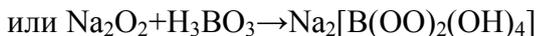
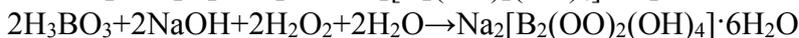
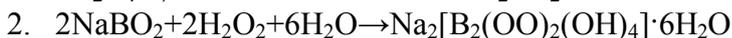


Подобные реакции используют при получении стекол, эмалей, глазури, при открытии (обнаружении) соответствующих элементов.

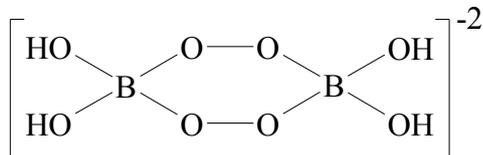
**Пероксобораты** образуются при обработке растворов буры, метаоксоборатов, борной кислоты пероксидом водорода:



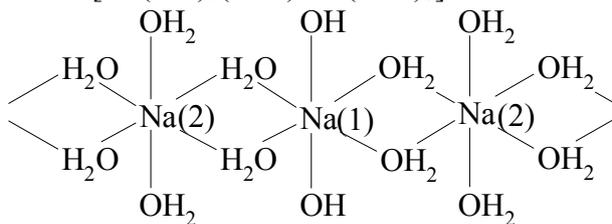
Фактически две стадии:



Монокристалл  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  состоит из ионов  $\text{Na}^+$ , молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , центросимметричного аниона  $[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4]^{2-}$



и цепей  $[\text{Na}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



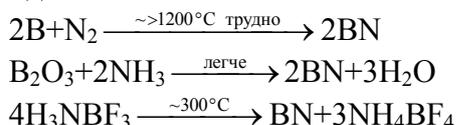
Ранее состав пероксобората натрия представлялся формулами  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Известен пероксоборат натрия с большим содержанием пероксогрупп –  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_2]$ . Это соединение (ранее  $\text{NaBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) образуется при тех же условиях, что и  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , но при большем избытке 85% раствора пероксида водорода. Получены пероксобораты иных металлов. Например:  $\text{Li}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2[\text{B}_3(\text{OO})_4(\text{OOH})_2(\text{OH})_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4]$ ,  $\text{KBO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_4[\text{B}_3(\text{OO})_4(\text{OOH})_2(\text{OH})_2]$ ,  $\text{Ca}[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OOH})_2(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Sr}[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4]\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{Mg}(\text{BO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OOH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Наиболее изученным и широко применяемым в различных областях является пероксоборат натрия  $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{OO})_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (гексагидрат тетрагидрокси-μ-пероксоборат(III) натрия) – бесцветные кристаллы триклинной сингонии,  $T_{\text{пл}} = 63,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Получен тетрагидрат ( $T_{\text{пл}} = 81,7 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) и безводная форма ( $T_{\text{разл}} = 150-165^\circ\text{C}$ ). В водном растворе, на воздухе (особенно во влажном) пероксоборат натрия разлагается с образованием пероксида водорода и кислорода. Тяжелые металлы (Cu, Ni, Au, Pt, Ag) каталитически разлагают пероксоборат.

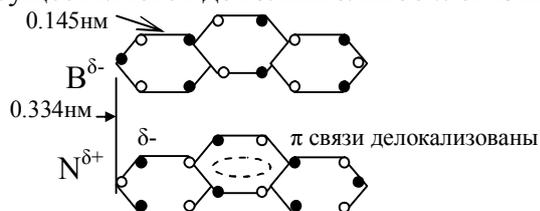
Применение. Как сильный окислитель, как источник пероксида водорода и активного кислорода пероксоборат натрия используется в текстильной промышленности для отбеливания тканей и в ряде случаев при их крашении; безводный пероксоборат натрия входит в состав моющих и отбеливающих средств, а так же средств для чистки зубов, зубных протезов и кухонной посуды. Пероксоборат натрия - эффективное средство для удаления с тканей пятен чая, крови и др. Пероксоборат натрия входит в состав дезинфицирующих антимикробных средств, используемых в стоматологии, для лечения ожогов, ран, кожных сыпей, для пропитки хирургического перевязочного материала и для обеззараживания воды в бассейнах. Пероксоборат натрия используется в качестве ингибитора коррозии стали и ряда металлов, он улучшает качество электролитического покрытия при лужении и никелировании, добавляется в цемент во избежание усадки при затвердевании. Пероксоборат натрия используется в органическом и неорганическом синтезе, в качестве катализатора и ингибитора в процессах полимеризации стирола, метилметакрилата и ненасыщенных этеновых мономеров и др. В аналитической химии с помощью пероксобората натрия определяют фтор, а при каталитическом методе – ряд металлов: Mo(VI), W(VI), V(V).

Соединения бора с азотом.

Интенсивно развивается химия соединений бора с азотом, которые благодаря изоэлектронности групп В—N и С—С (по 8 электронов), подобны соединениям углерода. **Нитрид бора BN** получают в виде двух модификаций: графитоподобной гексагональной и кубической алмазоподобной. Гексагональную модификацию можно получить различными методами:



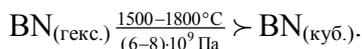
BN – полимер белого цвета, гетероатомный аналог графита. Структура BN слоистая, подобная графиту: в слоях чередующиеся атомы бора и азота связаны  $sp^2$  гибридными связями. Кроме того, за счет электронных пар атома азота и свободной р орбитали бора осуществляется дополнительное  $\pi$  связывание.



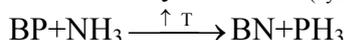
В связи с этим, атомы азота поляризованы положительно, а атомы бора – отрицательно и между слоями, в отличие от графита, действуют только межмолекулярные (Ван-дер-Ваальсовы) связи. Отсюда гексагональный нитрид бора, который называют белый графит, не проводит ток, является изолятором.

BN(гексагональный) плавится при высокой температуре ( $\sim 3000^\circ\text{C}$ ), устойчив на воздухе и используется (как и графит) в качестве высокотемпературной смазки.

BN(кубический) образуется из гексагонального нитрида бора при высокой температуре и давлении:

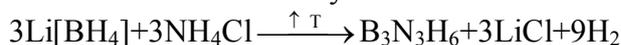


Возможно получение  $\text{BN}_{(\text{куб.})}$  по реакции:



BN(куб.) – боразон, эльбор, кубонит. Цвет от белого до черного, менее хрупок чем алмаз, по твердости не уступает алмазу, более термостоек (алмаз горит при  $\sim 850^\circ\text{C}$ , боразон устойчив до  $\sim 2000^\circ$ ). Как и алмаз боразон – диэлектрик. Структура алмазоподобная ( $sp^3$  гибридизация, КЧ В и N равны 4, КР – КГЦ). Используется в качестве абразивного материала (шлифовальные диски, сверла, резцы) при обработке твердых металлов и сплавов и в качестве огнеупора.

Аналогия с химией углерода наблюдается и для других бор-азотных соединений. При взаимодействии гидридобората лития с хлоридом аммония образуется интересное соединение – боразол  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  («неорганический бензол»), который по строению и свойствам близок к бензолу:

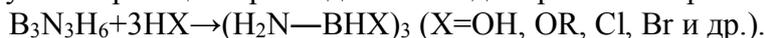


	Боразол		Бензол	
АС	бц. ж.		бц. ж.	
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-58		5,5	
$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	55		80,1	

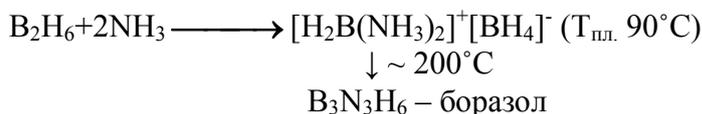
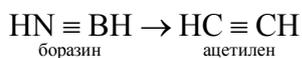
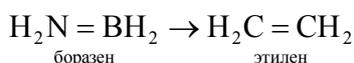
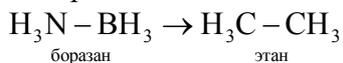
Атомы бора и азота связаны  $sp^2$  гибридными  $\sigma$  связями. Три пары электронов атомов азота делокализованы и осуществляют  $\pi$  связывание по донорно-акцепторному механизму.

**Боразол.** Бесцветная жидкость, с запахом бензола, более летучая, чем бензол, но менее устойчивая. Легко окисляется на воздухе, разлагается при нагревании и при

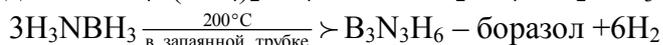
взаимодействии с кислотами, в воде гидролизуется. Боразол, в отличие от бензола, легко вступает в реакции присоединения с донорами электронов:



Синтезировано много иных соединений, подобных соединениям углерода. Например:



Первичным продуктом может быть  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  – боразон, который образуется в эфирной среде:  $2\text{LiBH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{эфир}} \text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_3\text{NBH}_3$



Изучены продукты замещения водорода в боразоле:

$\text{BCl}_3\text{NH}_3$  (при действии хлора на боразол замещаются только атомы водорода при атомах бора),

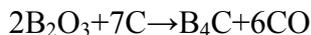
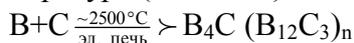
$\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  (получен по реакции:  $3\overset{\delta-}{\text{B}}\text{Cl}_3 + 3\overset{\delta+}{\text{N}}\text{Cl}_3 \rightarrow 6\text{Cl}_2 + \text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ ),

$\text{B}_3(\text{NCS})_3\text{N}_3\text{H}_3$  и многие другие.

Это согласуется с эффективными зарядами на атомах бора и азота ( $\text{B}^{\delta+} \text{N}^{\delta-}$ ).

### Карбид бора $\text{B}_4\text{C}$ .

Образуется из элементов и при взаимодействии оксида бора с углеродом при высокой температуре ( $\sim 2500^\circ\text{C}$ ):



Карбид бора – черное, блестящее, твердое вещество,  $\text{T}_{\text{пл}}=2360^\circ\text{C}$ , твердость  $\cong$  твердости алмаза. Химически стоек до  $\sim 1000^\circ\text{C}$ :

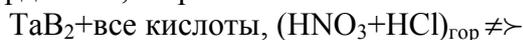


Структура: каркас  $\text{B}_{12}$  – икосаэдр (ковалентные связи). Внутри каркаса – линейные группировки  $\text{C}_3$  (ковалентные связи). Структура жесткая.

Применяют карбид бора в качестве абразивных и огнеупорных материалов. В атомной энергетике – регулирующие стержни атомных реакторов.

### Бориды $\text{MB}_n$ .

Переходных металлов (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr и др.), обладающие высокой прочностью, твердостью, жаростойкостью и химической устойчивостью. Например  $\text{HfB}_2$   $\text{T}_{\text{пл}}=3250^\circ\text{C}$ ,



Применение. Бориды используют для изготовления деталей и установок, работающих при высоких температурах в агрессивных средах: деталей реактивных двигателей, лопаток газовых турбин, сопел, установок для распыления жидких металлов, в качестве защитных покрытий на металлах и износостойких покрытий и накладок на сталях и чугунах, в качестве защитных и регулирующих материалов в атомной энергетике.

Бориды  $\text{CeB}_6$  и  $\text{LaB}_6$ , имеющие высокую термоэмиссию электронов, используют для изготовления катодов мощных генераторных устройств.

### 4.3. АЛЮМИНИЙ $_{13}\text{Al}$ .

#### 4.3.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

1. Различные минералы использовались с глубокой древности. Глина ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) использовалась для строительства, изготовления сосудов, пластин для письма. В качестве украшений использовались гранат  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , оливин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)$ , изумруд (берилл)  $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ , бирюза  $\text{CuAl}(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и др.

В V веке д.н.э. в Китае и на Ближнем востоке использовались квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в качестве лекарственного средства и протравы при крашении тканей.

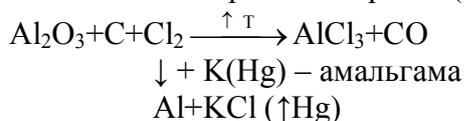
2. А.С. Маргграф (немецкий химик и металлург) осуществил реакцию:

p-р квасцов + щелочь  $\rightarrow$  ↓ «квасцовая земля» - алюминия (от *алюмен* – квасцы).

3. 1782г. А.Л. Лавуазье (французский химик) высказал предположение, что «квасцовая земля», по-видимому, является оксидом неизвестного элемента.

4. 1808г. Г. Дэви (английский химик) пытался осуществить электролиз глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и дал название предполагаемому металлу алюминум.

5. В 1825г. Ганс Христиан Эрстед (датский физик) впервые получил Al из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



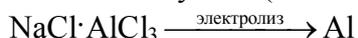
6. 1827г. Ф. Вёлер (немецкий химик) получил Al методом металлотермии и описал его свойства.  $\text{AlCl}_3 + \text{K} \rightarrow \text{Al} + \text{KCl}$

7. 1854г. разработан промышленный способ получения алюминия (Анри Этьен Сент-Клер Девиль – французский химик) из тетрахлоралюмината натрия:



и в 1855г. впервые слиток алюминия был выставлен на Всемирной парижской выставке. С 1855 по 1890г. было выплавлено методом Сент-Клер Девиля 200т металлического алюминия (сейчас  $15 \cdot 10^6$  тонн в год!).

8. 1854г. Р.В.Бунзен (немецкий химик) получил алюминий методом электролиза:



9. Значительно более дешевый способ был разработан только в 1886г. Почти одновременно Чарльз Мартин Холл (США) и Поль Эру (Франция) разработали метод электролиза расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ :



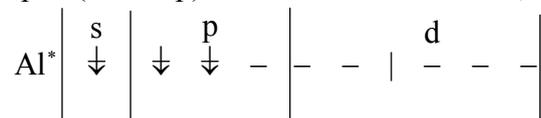
который используется для получения алюминия и в настоящее время.

#### 4.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

1. ЭК.  $\text{Al}[\text{Ne}]3s^23p^13d^0 \rightarrow \text{Al}^*[\text{Ne}]3s^13p^23d^0$

2. СО. (-III, I, II) III – наиболее характерна.

3. Гибридизация: наиболее характерны два типа гибридизации –  $sp^3$  (тетраэдр) и  $sp^3d^2$  (октаэдр). КЧ  $\text{Al}^{3+}$  может быть 4, 6 и более 6-ти за счет свободных p и d АО.



←—————→ | -  $sp^3$ ; КЧ – 4, тетраэдр:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AlCl}_4^-$

←—————→ | -  $sp^3d^2$ ; КЧ – 6, октаэдр:  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $(\text{AlF}_3)_n$

4. Атомные радиусы ( $r_{\text{Al}}$  0,143нм и  $r_{\text{Al}^{3+}}$  0,057нм) – большие, значительно больше соответствующих радиусов бора (табл 4.1). Отсюда ЭИ – низкие.

5. ЭИ.  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+e-}$  низкая ~ 6 эВ, ниже чем у бора (~8,3 эВ).

6. ЭО. 1,74 ниже среднего значения равного ~2,5 и ниже ЭО В=2,01.

7. Al, в отличие от В, типичный амфотерный элемент с преобладанием металлических свойств ( $\text{Al M} > \text{NM}$ ,  $\text{B NM} > \text{M}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  о.>к.,  $\text{B}(\text{OH})_3$  к.>о.).

8. Наличие 3d АО повышает по сравнению с бором акцепторные свойства алюминия. Это обуславливает координационную ненасыщенность соединений алюминия с числом лигандов меньшим 6. Например,  $AlF_3$ ,  $NaAlF_4$ ,  $Na_2AlF_5$  и др. В силу координационной ненасыщенности проявляются:

а) акцепторные свойства галогенидов.  $AlF_3$  ( $\Gamma=Cl-I$ ) – акцепторы, кислоты Льюиса, способные присоединять электродонорные молекулы и анионы подобно галогенидам бора; например:  $Cl_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$ ,  $Cl_3Al \cdot NH_3$ ,  $Cl_3Al \cdot PCl_5$ ,  $NaAlCl_4$  и др. В связи с этим  $AlCl_3$  используется в качестве катализатора в органическом синтезе.

б) стремление Al к повышению КЧ до 6.

в) полимеризация соединений алюминия. Если  $BF_3$  – мономеры, то  $AlF_3$  ( $\Gamma=Cl-I$ ) – димеры  $Al_2F_6$  (КЧ Al=4), а  $AlF_3$ ,  $M[AlF_4]$  и  $M_2[AlF_5]$  – полимеры (КЧ Al=6!).

г) прочность гетероцепей  $-Al-O-Al-$ ,  $-Al-N-Al-$  и др. за счет  $\pi$  связей ( $2e^-$  от атомов O, N и др. на 3d АО Al). Донорно-акцепторное упрочнение связей  $Al-O$  объясняет высокую прочность и химическую устойчивость корунда  $Al_2O_3$  и наличие в природе многочисленных минералов алюминия, включающих группировки  $-Al-O-Al-$ .

#### Физические свойства.

1. Al – металл серебристо-белого цвета, легкий ( $d=2,7 \text{ г/см}^3$ ), мягкий, пластичный, легко прокатывается в листы фольги, протягивается в проволоку, легко формуется при нагревании и давлении.

2. Обладает хорошей электро- и теплопроводностью, по электропроводности занимает четвертое место (Au, Ag, Cu, Al!).

3. Легкоплавкий (низкая  $T_{пл} \sim 660^\circ\text{C}$ ), относительно труднолетуч (высокая  $T_k \sim 2467^\circ\text{C}$  и  $\Delta H_{исп.}^0 \sim 194 \text{ кДж/моль}$ ).

4. КР: ПУ К-12 (КГЦ тип Cu), КЧ=12, координационный многогранник кубооктаэдр (комбинация куба с октаэдром).

#### Химические свойства.

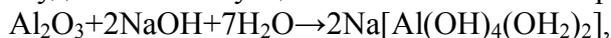
1. Al – химически активный элемент. Его электродный потенциал имеет высокое отрицательное значение (особенно в щелочной среде), близкое к электродным потенциалам Э ПА группы.

$$\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,676 \text{ эВ (к.) и } -2,300 \text{ эВ (щ. среда).}$$

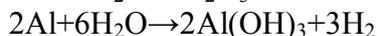
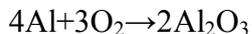
2. **СУ:** Но! Благодаря наличию тончайшей ( $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}$ ) прочной, химически устойчивой пленки  $Al_2O_3$ , алюминий при обычных условиях химически инертен:

$Al + O_2, H_2O, \text{ концентрированные } HNO_3, H_2SO_4 \nrightarrow (Al_2O_3!)$

Если удалить пленку щелочью или амальгамированием:



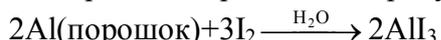
то алюминий легко взаимодействует с  $O_2$  и даже с  $H_2O$  и разрушается:



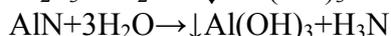
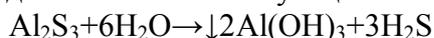
При комнатной температуре алюминий реагирует только с галогенами ( $F_2, Cl_2, Br_2$ ):



С иодом реакция протекает в присутствии катализатора – воды:



3. Химические связи  $Al-O, Al-F$  – наиболее устойчивые. Химические связи  $Al-H$  (C, N, P, S, Cl и др.) легко гидролизуются с образованием гидроксида  $Al(OH)_3$  и водородного соединения соответствующего элемента:



4. **↑T:** При нагревании алюминий химически активен, взаимодействует с неметаллами и металлами.

**HM:**  $Al + HM \rightarrow Al_2O_3, Al_2S_3, AlF_3, AlN, AlP, Al_4C_3$

$Al+H_2 \nrightarrow (AlH_3)_n$  – алан получен косвенно.

$Al+H_2O \nrightarrow$  (пассивация)

$Fe_2O_3+Al \rightarrow Al_2O_3+Fe$  – алюмотермия. Используется для сварки железных изделий.

**М:**  $M+Al \rightarrow Mg_3Al_2, Mg_2Al_3$  и др. – алюминиды активных металлов ионного типа. Они химически активны, легко гидролизуются и разлагаются кислотами. Алюминиды переходных металлов  $NiAl, TiAl, Ti_3Al$  и др. – металлоподобные фазы внедрения, нестехиометрического состава, менее устойчивы, чем бориды (~ до 1200°C).

5. Амфотерность. Al реагирует с кислотами средней концентрации и со щелочами:

**НnА:**  $Al+3HCl \rightarrow AlCl_3 ([Al(OH_2)_6]Cl_3)+1.5H_2$

$Al+4HNO_{3(ср.конц.)} \rightarrow Al(NO_3)_3+NO+2H_2O$

$Al+HNO_3(H_2SO_4)_{конц} \nrightarrow$  пассивация

**МОН:**  $Al+NaOH+5H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(OH_2)_2]+1.5H_2$

↓ ↑Т

$NaAlO_2+H_2O$

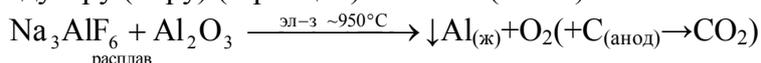
$Al+3NaOH+3H_2O \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]+1.5H_2$

Нахождение в природе. Алюминий по распространенности в природе занимает 3 место (O, Si, Al) и первое место среди металлов (8,8% в земной коре). Только один изотоп  $^{27}_{13}Al$ .

В силу высокой химической активности в свободном виде не встречается. Основные природные соединения: алюмосиликаты, оксо-(гидроксо-)алюминаты и оксид  $Al_2O_3$ .

Минералы: полевые шпаты ( $Na[AlSi_3O_8]$  – альбит,  $K[AlSi_3O_8]$  – ортоклаз,  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  – анортит).  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ) – каолинит (чистый бесцветный, с примесями железа – красно-коричневого цвета (глина)).  $(Na,K)_2[Al_2Si_2O_8]$  – нефелин.  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  – боксит, содержит различные оксогидроксо формы ( $Al(OH)_3$  – гидралгиллит (гибсит),  $AlO(OH)$  – бемит, диаспор). Из-за примесей Fe, Si, Ti, Mn и др. боксит имеет бурю окраску.  $(Na,K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$  – алунит.  $Na_3[AlF_6]$  – криолит,  $\alpha-Al_2O_3$  – корунд. Окрашенные формы – драгоценные камни: рубин(красный, примесь Cr(III)), сапфир (голубой, примесь Ti(IV), Fe(II), Fe(III)).

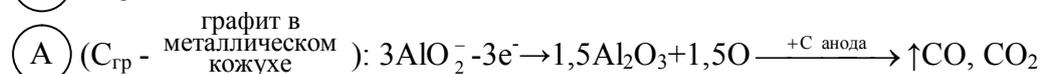
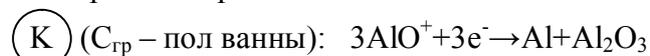
Получение алюминия осуществляют из природных бокситов или нефелина. Первоначально из руд получают оксоалюминат натрия  $NaAlO_2$ , затем гидроксид  $Al(OH)_3$  и оксид  $Al_2O_3$  (глинозем). Далее ведут электролиз расплава  $Al_2O_3$  в криолите  $Na_3AlF_6$  по методу Эру (Геру) (Франция) и Холла (США):



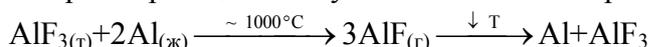
В расплаве  $Al_2O_3$  диссоциирует:



Электродные процессы:



Электролиз проводят при очень большой силе тока 80-150 кА при напряжении 4-5 В. При получении 1т алюминия расходуется ~ 16 тысяч кВт.ч. электроэнергии. Очистка алюминия производится продувкой хлором, вакуумной переплавкой, электролитическим рафинированием. Получение чистого алюминия (99,99999%) можно провести на основе транспортной реакции с получением в качестве промежуточного соединения AlF:



В холодной зоне AlF диспропорционирует на металлический алюминий и трифторид алюминия.

Процесс электролиза проводится в специальных электролизерах (электролизных ваннах). Ванна состоит из металлического кожуха, под ванны выложен графитовыми плитами, служащими катодом. Жидкий алюминий накапливается на катоде под расплавом смеси  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 + \text{NaF}$ . Сверху в расплав опускается графитовый анод в металлическом кожухе. По мере сгорания углерода, последний автоматически опускается в ванну, и сверху в анод загружается новая порция анодной массы.

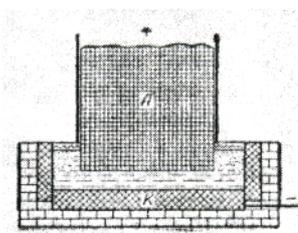
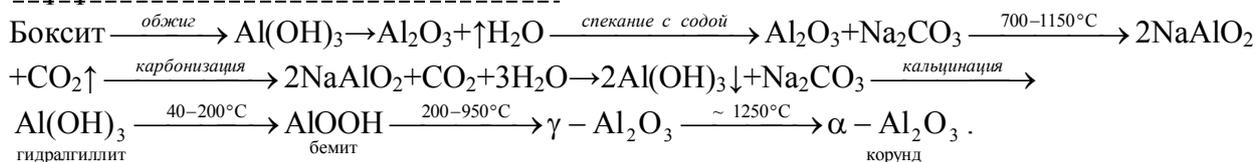
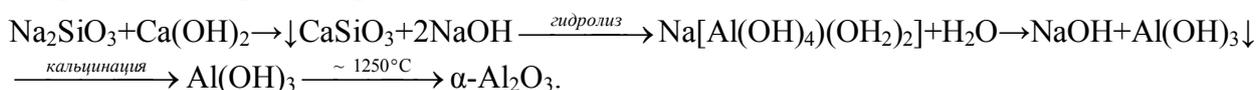
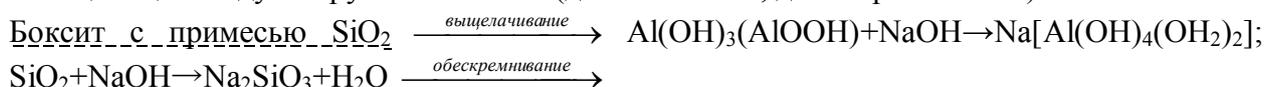


Рис. 4.3 Электролизная ванна.

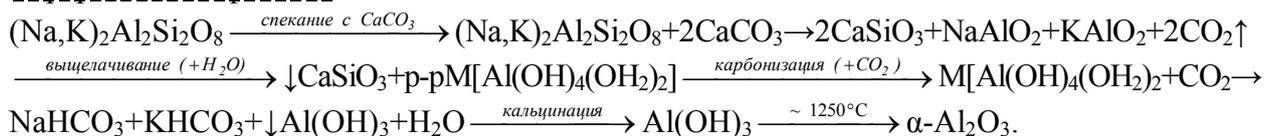
#### Переработка боксита. Способ спекания:



Кальцинацию ведут в трубчатых печах (длина=50-75м, диаметр=2.5-3.5м.).



#### Переработка нефелина:



#### Применение алюминия.

1. Хороший конструкционный металл. По масштабам применения занимает второе место. Первое место пока принадлежит железу.
2. Многообразие областей применения: строительство, транспорт, авиация, электротехника, пищевая промышленность (фольга до 0.005 мм!), быт (посуда, краски), приборы и аппараты, металлургия (алюмотермия, получение Ca, Ba, V, Cr, W, Mn и др., сварка железа:  $8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 = 9\text{Fe} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Q}$ ,  $\uparrow T$  до  $\sim 3000^\circ\text{C}$ ), легирование металлов и производство легких сплавов.
3. Производство сплавов: дуралюмины (дюралюмины) – по названию города Дюрэн в Германии. ( $\sim 4\%$  Cu;  $\sim 1\%$  Mg, Mn; Fe+Si  $\sim 1\%$ ); силумины (Si  $\geq \sim 10\%$ ); магналии (Mg  $\geq \sim 10\%$ ).
4. Алитирование (защита М от коррозии).
5. Получение горючих, взрывчатых смесей, ракетного топлива:  
Al(пудра) + окислители  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  и др.
6. Получение пеноалюминия (легкий материал с плотностью менее 1 ( $\text{H}_2\text{O}$ )).

#### 4.3.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

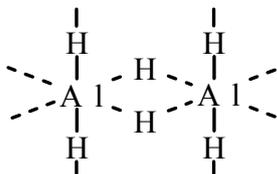
##### Гидриды.

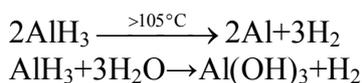
Алюминий непосредственно с водородом не взаимодействует:  $\text{Al} + \text{H}_2 \neq \text{>}$ .

Гидрид алюминия получают косвенно:  $\text{AlCl}_3 + 3\text{LiH} \xrightarrow{\text{эфир}} \text{AlH}_3 + 3\text{LiCl}$ .

При избытке LiH образуется гидроалюминат лития:  $\text{AlCl}_3 + 4\text{LiH} \rightarrow \text{Li[AlH}_4] + 3\text{LiCl}$ .

Гидрид алюминия (алан) – полимер  $(\text{AlH}_3)_n$ .  $(\text{AlH}_3)_n$  – белый порошок, легко гидролизуется и разлагается при нагревании, КЧ Al=6. Это химически активное электронодефицитное соединение, сильный восстановитель.





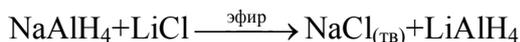
Легко вступает в реакции комплексообразования:



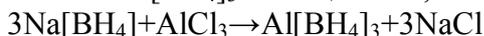
Гидридобораты и гидридоалюминаты можно получить исходя из гидридов LiH, NaNH<sub>2</sub> и трихлоридов BCl<sub>3</sub> и AlCl<sub>3</sub>.



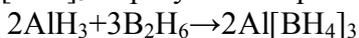
Но! Удобнее получать из элементов:



Гидридоалюминаты лития, натрия – твердые вещества, сильные восстановители. При взаимодействии гидридобората натрия с трихлоридом алюминия образуется гидридоборат алюминия Al[BH<sub>4</sub>]<sub>3</sub> – бесцветная, весьма реакционная жидкость:

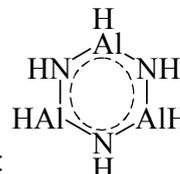
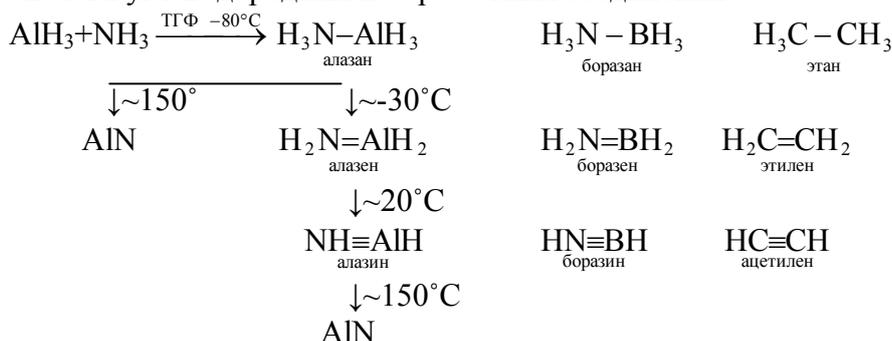


Al[BH<sub>4</sub>]<sub>3</sub> образуется и при взаимодействии гидридов алюминия и бора:



(AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Li[AlH<sub>4</sub>], Na[AlH<sub>4</sub>], Al[BH<sub>4</sub>]<sub>3</sub> – сильные восстановители, используются в органическом синтезе.

При проведении реакции алана с аммиаком в среде тетрагидрофурана (ТГФ) образуются аналоги углеводородных и бор-азотных соединений:



Получен аналог бензола и боразола – алазол Al<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ≡ (AlNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>:

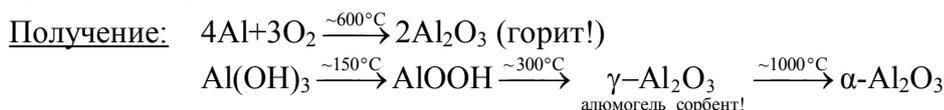
Все соединения алюминия менее устойчивы, чем аналогичные соединения бора и углерода.

### Оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Широко распространен в природе. Известны 9 модификаций. Наиболее устойчива α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – корунд, КЧ Al=6, O=4. КР – ромбоэдрическая.

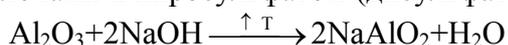
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – бесцветное твердое вещество, н.р. H<sub>2</sub>O. С примесями образует окрашенные формы: рубин – красный (+Cr); сапфир – голубой, синий (+Ti, Fe).

Физические свойства: T<sub>пл</sub>=2050°C, T<sub>к</sub> ~3500°C, по твердости уступает только алмазу (ОТ=9). Хороший абразив (порошок – наждак) и огнеупор (керамика). Соединение очень прочное: ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup> = -1582 кДж/моль.



### Химические свойства:

**СУ:** инертен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O, кислоты, щелочи ≠, медленно реагирует при нагревании со щелочами и пиросульфатом (дисульфатом) калия:



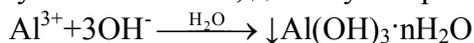


Применение:

1. Производство алюминия.
2. Огнеупорный материал (керамика).
3. Абразивный материал.
4. Опорные камни для точных механизмов.
5. Специальные рубиновые стекла.
6. Производство стекловолокна (теплоизоляционные химически устойчивые материалы).
7. Изготовление квантовых генераторов (лазеров на рубине -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  легированный  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - первый лазер на рубине создан в 1960г.).
8.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – алюмогель. Хороший сорбент.

Гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :

Получают косвенно, действуя на растворы солей алюминия гидроксидами:

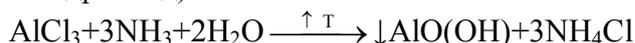


( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – аморфный студенистый осадок неопределенного состава, амфотерен, легко растворим в кислотах и щелочах, слабые кислотные и основные свойства.

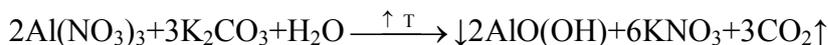
При использовании водного раствора аммиака осаждается аморфный гидроксид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  нерастворимый в избытке аммиака:



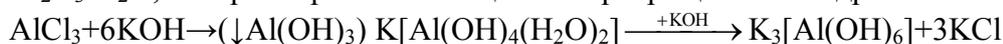
При проведении реакции при нагревании образуется гидроксид – оксид  $\text{AlO}(\text{OH})$  (метагидроксид):



Метагидроксид образуется и при действии карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  на растворы солей алюминия:



При использовании  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  реакция протекает иначе: вначале осаждается  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который при избытке щелочи превращается в гидроксоалюминат:

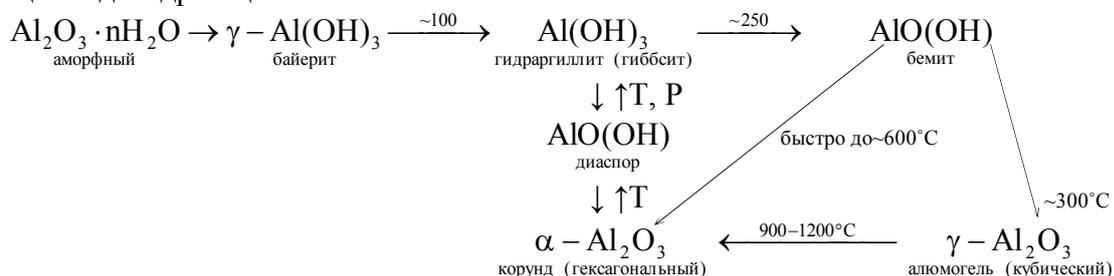


Кристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$  образуется при карбонизации щелочных растворов гидроксоалюминатов щелочных металлов:

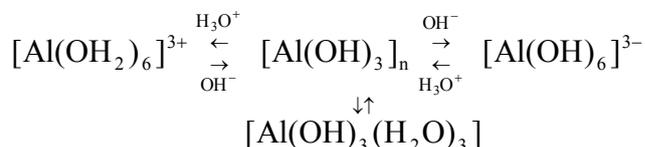


$\text{Al}(\text{OH})_3$  кристаллический н.р.  $\text{H}_2\text{O}$ , кислотах и щелочах, устойчив до  $\sim 100^\circ\text{C}$ .

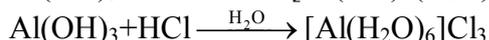
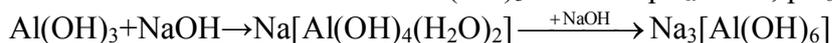
При нагревании  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) образуются различные формы гидроксида, гидроксооксида, и оксида алюминия. Приведенная ниже схема отражает основные этапы процесса дегидратации:



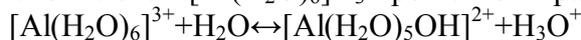
Амфотерность гидроксида. Свежеосажденный гидроксид  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  химически активный, амфотерен, легко растворяется в кислотах и щелочах. Со временем (особенно при нагревании) химическая активность снижается:



Кислотные и основные свойства  $\text{Al}(\text{OH})_3$  слабые:  $\text{p}K_{\text{к}}=7.50$ ,  $\text{p}K_{\text{о}}=8.13$ .



Аквакомплексы  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_3$  проявляют в растворе кислотные свойства:



$K_{\text{к}}=1.1 \cdot 10^{-5}$  моль/л – слабая кислота

$\text{Al}(\text{OH})_3$  имеет слоистое полимерное строение (КЧ  $\text{Al}=6$  – октаэдр). Полиморфные модификации различаются друг от друга способом наложения слоев, состоящих из октаэдров ( $\text{Al}-6\text{OH}$ ), соединенных тремя общими ребрами (ОН-группы – мостиковые). Между слоями есть водородные связи.

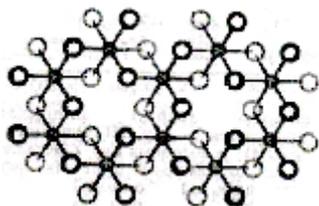


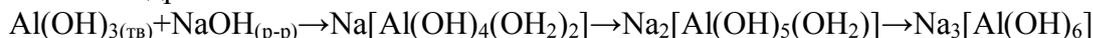
рис. 4.4 фрагмент слоя  $\text{Al}(\text{OH})_3$

На рис 4.4 показан фрагмент слоя  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (в идеализированном виде). Незаштрихованные кружки, показанные светлыми и жирными линиями, обозначают ОН-группы, расположенные над и под плоскостью атомов алюминия (заштрихованные кружки)

$\alpha$ - $\text{AlO}(\text{OH})$  (диаспор) имеет сложное димерно-цепочечное строение. Димеры  $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{O}_{\frac{1}{2}}$  объединены в сложные цепи мостиковыми атомами кислорода. Каждый димер связан с четырьмя другими димерами. КЧ  $\text{Al}=4$  – тетраэдр ( $2\text{OH}+2\text{O}$ ). Между димерами есть водородные связи  $\equiv \text{Al}-\text{OH} \dots \text{O}-\text{Al} \equiv$

### Гидроксо(оксо)алюминаты.

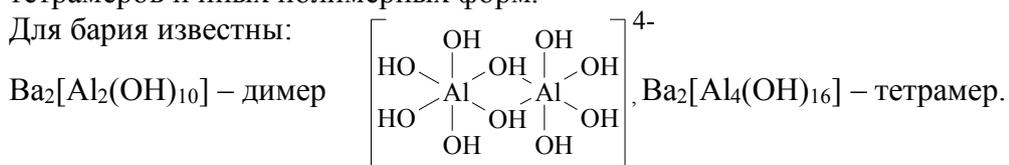
В растворах гидроксидов элементов (I и II)A групп, благодаря комплексообразованию, происходит растворение гидроксида алюминия. При этом, в зависимости от условий и от соотношения компонентов и природы гидроксидов металлов возможно образование различных гидроксоалюминатов:



Гидроксоалюминаты ЭIA группы растворимы в воде, но легко гидролизуются. Известны гидроксоалюминаты натрия состава:  $\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_4$

В растворах и при кристаллизации происходит полимеризация, образование димеров, тетрамеров и иных полимерных форм.

Для бария известны:



Во всех гидроксоалюминатах  $\text{Al}$  имеет КЧ=6 и октаэдрическое окружение (6 ОН групп). Из растворов выделены и гидроксооксоалюминаты состава:

$\text{K}_2[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]$  (КЧ  $\text{Al}=4$ , тетраэдры);  $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot (8-9)\text{H}_2\text{O}$  – тетраэдры;  $\text{Ba}[\text{AlO}(\text{OH})_2]_2$  – цепь тетраэдров.

### Шпинели.

(Оксоалюминаты)  $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$  и др.). КЧ:  $\text{M}=4$  тетраэдры;  $\text{Al}=6$  октаэдр.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$   $T_{\text{пл}}=2115^\circ\text{C}$ ., н.р.  $\text{H}_2\text{O}$ . Шпинели – драгоценные камни различной окраски. Образуются при сплавлении оксидов, гидроксида алюминия с солями соответствующих металлов:



Применение.  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  – тенардова синь, используется в производстве стекол, глазурей, керамики и в качестве украшений.

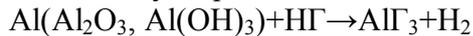
### Галогениды $\text{Al}\Gamma_3$ .

1. Известны все. Образуются в результате реакций:





Чаще используют реакции:

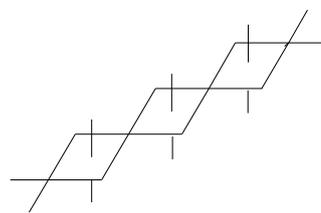
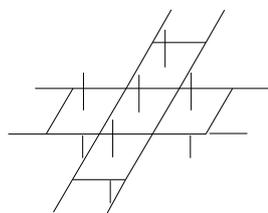


2. Фторид резко отличается от хлорида – иодида. Фторид н.р.  $H_2O$ , трудно летучий ( $T_{пл} 1290^\circ C$ ). Хлорид – иодид – х.р.  $H_2O$ , органических растворителях, легко летучие, ( $T_{пл} < 180^\circ C$ ), легко гидролизуются.

3. Ниже указаны некоторые характеристики:

$AlI_3$	$AlF_3$	$AlCl_3$	$AlBr_3$	$AlI_3$
цвет, АС	Бесцветные кристаллические вещества			
$S_{H_2O, орг. растворителях}$	н.р.	х.р., гигроскопичны, легко гидролизуются		
хим. активность	химически инертен		химически активные	
$T_{пл}, ^\circ C$	1040	193 (разл.)	98	191
$T_{к}, ^\circ C$	1279	180 (возг.)	255	386
$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	-1510	-704	-514	-310
КЧ Al	6	4	4	4
$AlI_3 \cdot nH_2O$ (n=)	1, 3, 5	6	6	6

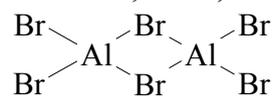
4. Во всех фторидных комплексах КЧ Al=6, координационный полиэдр – октаэдр:



В  $AlF_3$ ,  $AlF_4^-$ ,  $AlF_5^{2-}$  координационная ненасыщенность алюминия приводит к полимеризации соединений.

5. В твердом состоянии  $(AlF_3)_n$  (КЧ Al=6) имеет координационную решетку типа  $ReO_3$ .

$AlI_{3(к)}$  ( $I=Cl - I$ ) состоят из димеров  $Al_2I_6$  ( $I=Cl$ : КЧ Al=6, КР тип  $FeCl_3$  искаженная, слоистая;  $I=Br, I$ : КЧ Al=4,  $sp^3$  гибридизация, тетраэдры).



Al—Br 0,221 нм – концевые; Al—Br 0,233 нм – мостиковые.

В газовой фазе  $AlI_3$  КЧ Al=3,  $sp^2$  гибридизация.  $AlCl_3 - AlI_3$  и в газовой фазе могут быть в виде димеров  $Al_2I_6$ .

6. Как и  $BH_3$  галогениды алюминия – кислоты Льюиса и легко взаимодействуют с донорами электронов ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $O(C_2H_5)_2$ ,  $POCl_3$  и др.) с образованием соединения типа  $Cl_3Al:NH_3$ ,  $Cl_3Al:O(C_2H_5)_2$ . Безводные галогениды алюминия используются в органическом синтезе в качестве катализаторов.

7. Легко образуют комплексные соединения – галогеноалюминаты  $M_nAlI_m$ :

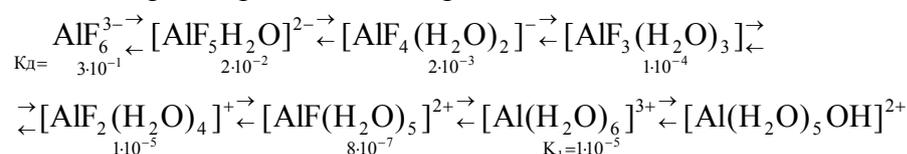


Синтезирована кислота  $H_3AlF_6 \cdot 6H_2O$  (сильная)



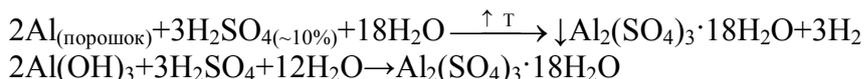
Известны  $MAICl_4$  ( $M=Na, NH_4, K, Cs$  и др.);  $M[AlBr_4]$ ,  $MAI_2Br_7$ ,  $M[AlI_4]$ ,  $Li[Al_2I_7]$  – тетраэдры;  $Ca_2AlF_7$  ( $[CaF_7][AlF_6]$  и F).

8. В водных растворах возможны равновесия:



## Сульфаты.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  образуется при выпаривании раствора  $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{Al}$  в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

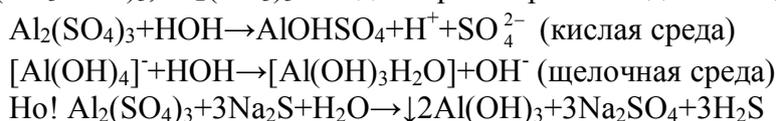


$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  – бесцветные кристаллы,  $d=1,69 \text{ г/см}^3$ , растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$ , трудно растворимы в спирте; легко гидролизуются с образованием объемистого осадка гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – хорошего адсорбента. Используется при очистке воды, крашении тканей, дублении кож, при консервировании древесины. Известны гидраты  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=16, 10, 6$ ). При нагревании выше  $340^\circ\text{C}$  образуется  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – белый порошок,  $d=2.71 \text{ г/см}^3$ , который разлагается выше  $770^\circ\text{C}$ .

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – алюмокалиевые квасцы, используются при крашении тканей, при дублении кожи, при обработке бумаги (для уменьшения адсорбционных свойств). К квасцам относятся соединения состава  $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs, Tl}$  и др.,  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al, Cr, Fe, V, Ga}$  и др. Наибольшее применение находят алюмокалиевые, хромокалиевые и железоаммонийные квасцы (строительство, сельское хозяйство, фотография).

### **Гидролиз солей алюминия.**

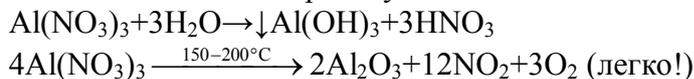
Слабые основные и кислотные свойства гидроксида алюминия проявляются в том, что соли алюминия в водных растворах гидролизуются. При этом гидролиз солей слабых кислот ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и др.) протекает полностью. Поэтому вместо  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  в водных растворах осаждается гидроксид алюминия:



Аналогично с  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  и др.



**$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$**  – бесцветные кристаллы, растворимые в  $\text{H}_2\text{O}$ , спирте, эфире,  $T_{\text{пл}}=73,6^\circ\text{C}$ , при кипячении легко гидролизуются:



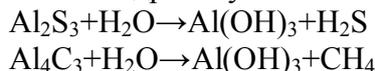
**Применение.** Используется в синтезе иных соединений алюминия, в качестве протравы при крашении тканей, в производстве катализаторов.

**Ацетат  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ .** Обычно используют раствор  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в качестве протравы при крашении тканей, в медицине в качестве примочек и компрессов. При выделении из растворов (в силу гидролиза) осаждаются основные соли:  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{OH})_2$ ,  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+ \text{X}^-$  и др.

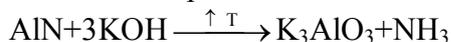
**Фосфат  $\text{AlPO}_4$**  белое твердое вещество, т.р.  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворимое в кислотах и щелочах,  $d=2.57 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{\text{пл}} \sim 1400^\circ\text{C}$ , строение – тип кварца; минерал берлинит, с двумя молекулами воды – варисцит. Известны  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – стеретит,  $\text{KAlP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ .

### **Бинарные соединения.**

$\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlP}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  и др. образуются при взаимодействии элементов при нагревании. Все легко гидролизуются:



Менее химически устойчивы, чем аналогичные соединения бора. Широкого практического применения не имеют.  $\text{AlN}$  используется для получения  $\text{NH}_3$ :

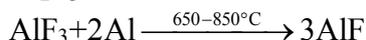
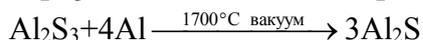
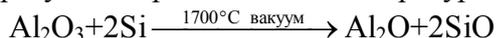


и с нитридом бора в качестве армирующих волокон при изготовлении композиционных материалов с полимерной и металлической матрицами.

$\text{AlP}$ ,  $\text{AlSb}$  – полупроводники.

## Соединения Al(+I).

Образуются при высоких температурах в соответствии с реакциями:



Соединения устойчивы при высоких температурах. При пониженных температурах диспропорционируют:



## 4.4. ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ.

### 4.4.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

Открыты спектрально по характерным линиям в спектре.

**Tl** 1861г. У. Крукс (Англия) – зеленая линия

1862г. Получен К.Л. Лэми (Франция).

**In** 1863г. Ф. Рейх, Г. Рихтер (Германия) – синяя (индиго).

**Ga** 1863г. Лекок де Буабодран (Франция) – фиолетовая.

1871г. предсказал Д.И. Менделеев (Россия) – эка-Al.

Названия:

**Tl** – от греческого «таллос» – зеленая ветка;

**In** – от испанского «индиго» – синяя краска;

**Ga** – от латинского «Галлия» – название Франции.

### 4.4.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

1.	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{81}\text{Tl}$
период	4	5	6
<u>ЭК.</u>	$(n-1)d^{10}ns^2np^1nd^0$		
<u>СО.</u>	(-III, I, II) III		I, III – с. ок.
	→ ↓ устойчивость СО +III		$6s^2$ устойчива.
<u>Г<sub>ат.</sub> НМ</u>	большие → ↑		
	0,122	~0,163	~0,170 (табл. 4.1)

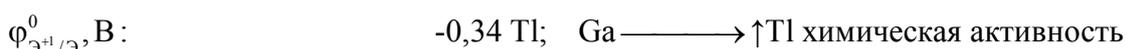
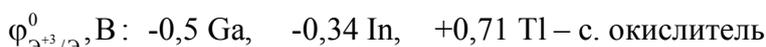
Из-за d – сжатия радиус Ga < радиуса Al

ЭИ низкие ~6 эВ, СЭ низкое ~0.3 эВ, ЭО ниже 2 (~1,8 – 1,5)

2. Ga-Tl – амфотерные элементы, Ga → ↑Tl – металлические свойства.

3. Физические свойства: металлы серебристо-белого цвета, тяжелые (d=6-12), легкоплавкие (T<sub>пл.</sub>, °C: 29,78 Ga, ~156 In, ~303 Tl), труднолетучие (особ. Ga T<sub>к.</sub>, °C 2530, молекулы Ga<sub>2</sub> → термометры, Tl ~1450), мягкие (ОТ ~ 1 – 1,5), In, Tl – режутся ножом.

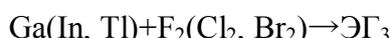
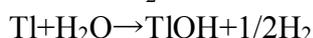
4. Химические свойства: химическая активность высокая, но меньше химической активности алюминия.



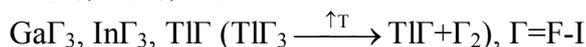
4.1. СУ: Ga, In – инертны (подобны Al!)

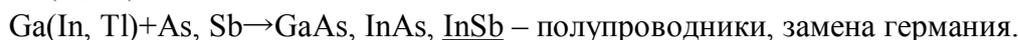
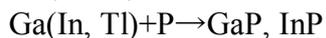
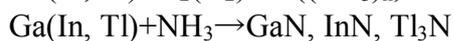
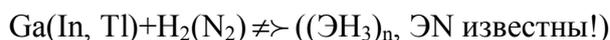


Только: Tl + O<sub>2</sub> → Tl<sub>2</sub>O (Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

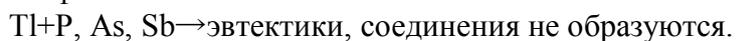


4.2 ↑T: Соединяются с НМ и М.



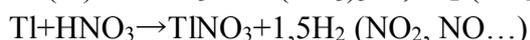
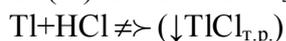


InSb – фотоэлементы.



**M:** Ga, In, Tl + M → сплавы с низкими температурами плавления (противопожарные, сигнальные): Ga – 90, Sn – 8, Zn – 2% -  $T_{\text{пл}} = 19^\circ\text{C}$ ; Ga, In, Sn, Zn –  $T_{\text{пл}} = 3^\circ\text{C}$  и др.

4.3 **H<sub>n</sub>A:** Растворимы в разбавленных кислотах с выделением водорода:



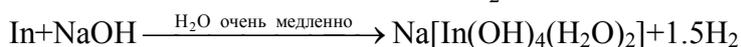
Степень восстановления азота зависит от соотношения реагентов, концентрации и условий проведения реакции. Возможно образование NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, вплоть до NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Например:



Лучший растворитель – смесь HNO<sub>3</sub> и HCl:



4.4 **MOH:** Ga подобно Al легко образует гидроксогаллаты:



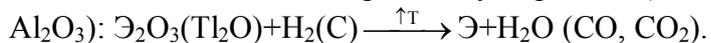
**Нахождение в природе.** Малораспространенные ( $10^{-3}$  Ga →  $\downarrow 10^{-5}$  % Tl), редкие, рассеянные. Собственных месторождений не имеют. Природные соединения встречаются очень редко. Основные минералы: GaGaS<sub>2</sub> галлит, CuInS<sub>2</sub> рокезит, FeInS<sub>2</sub> индит, TlAsS<sub>2</sub> лорандит, In самородный. Промышленного значения не имеют. Извлекают из отходов переработки бокситов, сульфидных полиметаллических руд (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Bi). Кроме этого Tl встречается с Э IА гр. (K, Rb, Cs) и извлекается из шламов сернокислотного производства из FeS<sub>2</sub>.

**Получение.**

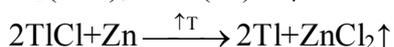
1. Используют электролиз растворов, благодаря большому перенапряжению:

раствор Ga(OH)<sub>3</sub> в NaOH, водные растворы In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

2. Восстановление водородом, углеродом (оксиды значительно менее прочные, чем



3. Реакции замещения цинком или алюминием:



**Применение.** Ga – высокотемпературные термометры (до ~ 1500°C, Ga<sub>2</sub>!); теплоноситель вместо Na; зубная техника (Ga+Au, Ag), пломбы (Bi, Ga, Sn).

Ga, In – зеркала, рефлекторы; In – защита от коррозии; Tl – кислотоупорная аппаратура (Pb, Sn, Tl); сплавы Ga, In с Zn, Sn – низкотемпературные (противопожарные, сигнальные).

Ga, In – производство полупроводников (соединения с P, As, Sb).

#### 4.4.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

**Соединения Ga, In, особенно Tl – ядовитые!**

**Гидриды.**

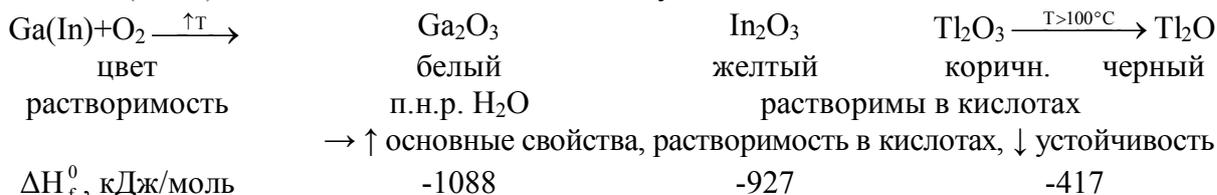
Известны (ЭН<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (Э=Ga, In, Tl) – полимеры, сильные восстановители, легко гидролизуются и разлагаются при нагревании, менее устойчивы, чем гидриды бора и алюминия. Получают косвенно:



GaH<sub>3</sub> – галлан, InH<sub>3</sub> – индан, TlH<sub>3</sub> – таллан. Гидриды ЭН<sub>3</sub> взаимодействуют с гидридами щелочных металлов и таллия(I) МН с образованием тетрагидридометаллатов состава M<sup>I</sup>[ЭН<sub>4</sub>]. Например, GaH<sub>3</sub>+LiH→Li[GaH<sub>4</sub>].

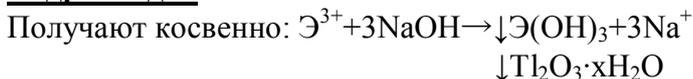
**Оксиды Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Оксиды Ga (особ.) и In близки по свойствам оксиду алюминия.



Tl<sub>2</sub>O+O<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)→Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – прочность < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Гидроксиды.**

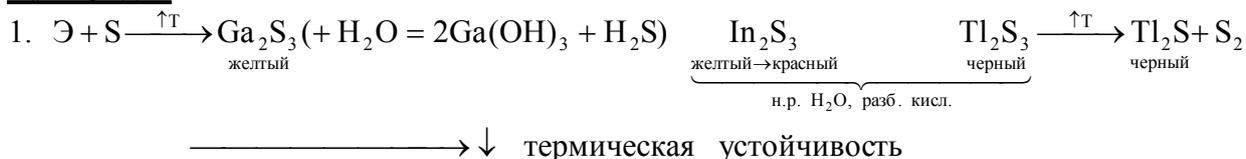


Э(OH)<sub>3</sub> – студенистые осадки н.р.H<sub>2</sub>O,, амфотерные, Ga → ↑Tl основные свойства  
 к.≈ о. о.>> к.

**Амфотерность:** Ga, In – растворимы в кислотах и щелочах, Tl – растворим в кислотах.



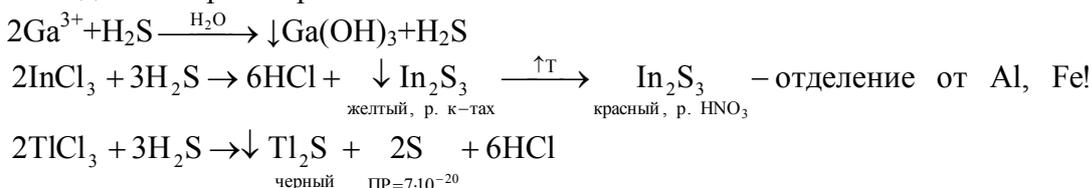
**Сульфиды.**



2. Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>+M<sub>2</sub>S→2MGaS<sub>2</sub> – тиогаллаты, тиюиндаты.

Минералы: CuGaS<sub>2</sub> – галлит, CuInS<sub>2</sub> – рокезит

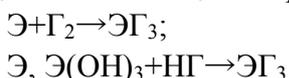
3. Осаждение из растворов:



**Применение:** Tl<sub>2</sub>S, Tl<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> – фотоэлементы (ИК область); In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – полупроводники.

**Галогениды.**

ЭГ<sub>3</sub> подобны AlГ<sub>3</sub>. В парах ЭГ<sub>3</sub> мономерные молекулы, sp<sup>2</sup> гибридизация, треугольники.





## Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ IVA ГРУППЫ.

${}^6\text{C}$ Углерод	${}^{14}\text{Si}$ Кремний	${}^{32}\text{Ge}$ Германий	${}^{50}\text{Sn}$ Олово	${}^{82}\text{Pb}$ Свинец
---------------------------	-------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	------------------------------

### 5.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. Четкий переход от неметаллов (C, Si) к типичным металлам (Sn, особенно Pb), Ge – полупроводник. Сильное отличие C, Si, от Ge→Pb (особенно!). Характерные СО: -IV, II, IV – C; -IV, IV – Si; II, IV – Ge, Sn и II, IV – Pb.
2. C, Si имеют несколько модификаций. Характерна полимеризация (гомоцепи и циклы для C; гетероцепи и гетероциклы для Si).
3. В обычных условиях инертные: устойчивые на воздухе, не взаимодействуют с H<sub>2</sub>O, а C, Si, Ge и с разбавленными кислотами.
4. При нагревании химическая активность средняя, реагируют с металлами и неметаллами, могут быть окислителями и восстановителями.
5. Германий (II) и олово (II) – сильные восстановители, PbO<sub>2</sub> – сильный окислитель. По ряду Ge(II) – Sn(II) – Pb(II) ослабевают восстановительные свойства (Pb(II) устойчив и не обладает восстановительными свойствами); от Ge(IV) к Pb(IV) усиливаются окислительные свойства. Проявляют амфотерность: реагируют с кислотами и щелочами. По ряду углерод – свинец ослабевают кислотные свойства H<sub>2</sub>ЭО<sub>3</sub> и от германия к свинцу усиливаются основные свойства Э(OH)<sub>2</sub>.
6. Наиболее важные соединения: ЭН<sub>4</sub> – C, Si, Ge; оксиды ЭО, ЭО<sub>2</sub>; гидроксиды; карбонаты (C); силикаты (Si); сульфиды; галогениды. Устойчивы соединения Pb(II). C – биологически активный макроэлемент. К токсичным веществам относятся соединения C, Si, Ge с галогенами, серой и азотом. Циановодород, дициан, цианиды металлов, СОСl<sub>2</sub> (фосген), галогенцианиды, оксид углерода СО, (тетраметил-) тетраэтилсвинец и олово, свинец и его соединения – относятся к ядовитым веществам.

### 5.2. УГЛЕРОД. ${}^6\text{C}$ .

#### 5.2.1 ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

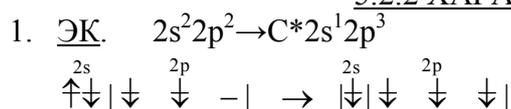
1. Известен с доисторических времен. ~ 100 тыс. лет тому назад люди овладели огнем и использовали в качестве топлива уголь.
2. Позднее каменный и древесный уголь использовались при выплавке металлов.
3. В средние века графит служил для изготовления карандашей и тиглей.
4. До 1740г. отождествляли графит с сульфидом свинца PbS (оба вещества оставляли черную черту).
5. В 1751г. установили отличие алмаза от рубина Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Алмаз французского короля Франца (I) и рубин ученые французской академии наук нагрели до ~ 900°C, при этом алмаз сгорел, а рубин остался без изменения.
6. 1779г. К. Шееле (Англия) доказал, что графит является разновидностью минерального угля.  
1789г. Антуан Лоран Лавуазье (Франция) признал углерод за элемент.
7. 1797г. С. Теннант и У. Волластон (Англия) установили идентичность алмаза и угля и описали свойства чистого углерода.
8. Название лат. Carboneum от лат. «карбо» – уголь; русское – углерод – рождающий уголь. Алмаз (греч) – несокрушимый. Графит (греч) – пишу.

Таблица 5.1 Элементы IVA группы.

$zЭ$	${}^6C$ Углерод Carboneum	${}_{14}Si$ Кремний Silicium	${}_{32}Ge$ Германий Germanium	${}_{50}Sn$ Олово Stannum	${}_{82}Pb$ Свинец Plumbum
$A_r$	12,011	28,0855	72,61	118,711	207,21
ЭК	$[He]2s^2 2p^2$	$[Ne]3s^2 3p^2$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
СО	-IV, 0, II, IV	-IV, 0, II, IV	(-IV), 0, II, IV	(-IV), 0, II, IV	0, II, IV <sub>(ок)</sub>
$r_Э$ , нм	0,077	0,117	0,123	0,141	0,175
$r_{Э^{2+}}$ , нм		0,134	0,090	0,093	0,132
$r_{Э^{4+}}$ , нм	0,015	0,026	0,053	0,074	0,084
$r_{Э^{4-}}$ , нм	0,260	0,271	0,272	0,294	0,313
$V_M$ , см <sup>3</sup>	3,42 (ал)	12,06	13,64	20,3 (α) 16,24 (β)	18,26
$ЭИэ \rightarrow э^+$ , эВ	11,265	8,149	7,88	7,342	7,415
$ЭИэ^+ \rightarrow э^{2+}$ , эВ	24,38	16,34	15,33	14,63	15,03
$ЭИэ^{2+} \rightarrow э^{3+}$ , эВ	47,88	33,53	34,21	30,50	31,98
$ЭИэ^{3+} \rightarrow э^{4+}$ , эВ	64,48	45,14	45,14	40,73	42,32
$\Sigma ЭИ$ , эВ	148,005	103,159	96,16	93,202	96,745
$СЭ э \rightarrow э^-$ , эВ	1,3	1,8	1,7	1,1	1,0
ЭО	2,50(2,55)	1,74(1,90)	2,02(2,01)	1,72(1,96)	1,55(2,33)
Кларк, масс.доли, %	$4,8 \cdot 10^{-2}$	27,7	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Место	15	2	52	49	37
Изотопы, (%)	12 (98,90) 13 (1,10)	28 (92,23) 29 (4,67) 30 (3,10)	70 (20,5) 72 (27,4) 73 (7,8) 74 (36,5) 76 (7,8)	112 (0,97) 114 (0,65) 115 (0,36) 116 (14,53) 117 (7,68) 118 (24,22) 119 (8,58) 120 (32,58) 122 (4,63) 124 (5,79)	204 (1,4) 205 (24,1) 207 (22,1) 208 (52,4)
Открытие	год	Известен доисторич. людям	1824	1886	Известны древнейшим цивилизациям
	автор		И. Берцелиус	К.А. Винклер	
	страна		Швеция	Германия	
	город		Стокгольм	Фрайберг	
АС	Твердые вещества				
	неметаллы		металлы		
Цвет	ал. - бц гр. - серо-черн.	темно-серый	светло-серый	α-серый β-серебрист.	голубовато-серый
КР (КЧ)	ал.-КГЦ (4) гр.-Г (3)	КГЦ (4)	КГЦ (4)	α – КГЦ (4) β – Г (6) γ – КГЦ (12)	КГЦ (12)
$l_{э-э}$ , нм	0,154	0,232	0,241	0,281 (α)	0,350
$E_{э-э}$ , кДж/моль	348	226	163	195 (α)	100
$d_T$ , г/см <sup>3</sup>	ал. - 3,51 гр. - 2,26	2,329	5,323	α-5,75 β-7,31 γ-6,54	11,35
$d_{ж}$ , г/см <sup>3</sup> при $T_{пл}$		2,525	5,490	6,973	10,678
ОТ (Сал.=10)	ал.-10, гр.-1	7	6,5	4,5-4,8	1,5
$T_{пл}$ , °С	3547	1410	937,4	232	327,5
$T_K$ , °С	4827	2355	2830	2270	1740
$\Phi_{э^{2+}/э}^0$ (к), В	$\Phi_{C/O}^0$ 0,517	$\Phi_{Si/O/Si}^0$ -0,808	0	-0,137	-0,126
$\Phi_{эO_2/э}^0$ ( $\Phi_{э^{4+}/э}^0$ ) (к), В	0,822	-0,990	-0,069	(0,026)	0,1645

ΔE, эВ	5,2 (ал)	1,21	0,78	0,08 (α)	
ЭЛС, Ом·м (293 К)	1011 (ал) 1,375·10 <sup>-5</sup> (гр)	1·10 <sup>-3</sup> (273К)	4,6·10 <sup>-3</sup> (295К)	11,0·10 <sup>-8</sup> (α) (273К)	20,648·10 <sup>-8</sup>
ОЭП (Hg=1)	0,068 (гр.)	94,1·10 <sup>-5</sup>	20,49·10 <sup>-5</sup>	8,55	4,56
ТП, Вт/(м·К) (300К)	990-2320 (ал) 5,7 <sub>⊥</sub> , 1960 <sub>  </sub> (гр)	148	59,9	66,6 (α)	35,3
ОТП (Hg=1)		17,74	7,18	7,98	4,3
ТКЛР, К <sup>-1</sup>	1,19·10 <sup>-6</sup> (ал)	4,2·10 <sup>-6</sup>	5,57·10 <sup>-6</sup>	5,3·10 <sup>-6</sup> (α) 21,2·10 <sup>-6</sup> (β)	29,1·10 <sup>-9</sup>
ОТЛР (Hg=1)	0,0065	0,0233	0,030	0,029 0,0117	1,607·10 <sup>-4</sup>
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (ТВ), кДж/моль	0 (гр); 1,893 (ал)	0	0	0 (β); -2,09 (α)	0
ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> (ТВ), кДж/моль	0 (гр); 2,90 (ал)	0	0	0 (β); 0,13 (α)	0
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (Г), кДж/моль	716,68	455,6	376,6	302,1	195,0
ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> (Г), кДж/моль	671,26	411,6	335,9	267,3	161,9
ΔH <sub>пл</sub> , кДж/моль	105,0	39,6	34,7	7,20	5,121
ΔH <sub>исп</sub> , кДж/моль	710,9	383,3	334,3	290,4	179,4
S <sub>ТВ</sub> <sup>0</sup> , Дж/(К·моль)					
C <sub>p(ТВ)</sub> , Дж/(К·моль)					
СЗТН, барн	0,0035	171	2,2	0,63	0,171
Мировое пр-во, т/год	8·10 <sup>9</sup> (1990г.)	Fe-Si 3,4·10 <sup>6</sup> техн. 4,8·10 <sup>5</sup> чист. 0,5·10 <sup>4</sup>	0,8·10 <sup>2</sup>	1,65·10 <sup>5</sup>	4,1·10 <sup>6</sup>
Биологическая роль	макроэлемент №1, участвует во всех биохимических процессах	микроэлемент структурный элемент соединительных тканей	микроэлемент окончательно роль не выяснена	микроэлемент данные противоречивы	примесный микроэлемент, токсичен, но ацетат и оксид используются в медицине в качестве антисептиков
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	16 кг (2/3 массы мышц, 1/3 костной ткани)	10 <sup>-3</sup> % ~1 г	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup> %	10 <sup>-4</sup> %	10 <sup>-6</sup> % (120 мг)
Суточное поступление с пищей	300 г	18-1200 мг		~50 мг	~100 мкг (с пищей, водой, воздухом)
Токсическая доза	нетоксичен, CO, Э(CN) <sub>x</sub> - токсичны	нетоксичен, длительное вдыхание SiO <sub>2</sub> - силикоз	соединения мало-токсичны	проявляет токсичность, порог 20 мг/день	Pb, его соед. токсичны, порог токсич. 1 мг/день
ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>		ПДКв. Si 10 мг/л		0,02(SnO) 0,05(SnCl <sub>2</sub> )	0,0003 (Pb)

### 5.2.2 ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.



В невозбужденном состоянии углерод может образовывать две химические связи по обменному механизму за счет 2-х неспаренных p электронов и две донорно-акцепторные химические связи за счет свободной p орбитали и пары 2s электронов. Однако, в большинстве случаев, реализуется более энергетически выгодное состояние: образование 4-х ковалентных связей при sp<sup>3</sup> гибридизации.

2. CO. -IV, II, IV. CO -IV реализуется в карбидах активных металлов ( $Al_4C_3$ ) и в метане  $H_4C$ , а CO +II и +IV – в соединениях с неметаллами ( $CO, CS, CO_2, CCl_4$ ).

3.  $r_{ат}$ . (0,08 нм) – сравнительно большой.

ЭИ. (11,26 эВ) – сравнительно большая.

СЭ. (1,3эВ) – сравнительно высокое.

ЭО. (2,5) – средняя.

4. Углерод – неметалл. Может выступать в качестве восстановителя, а с активными металлами и водородом – в качестве окислителя.

5. Типы гибридизации и координационные числа.

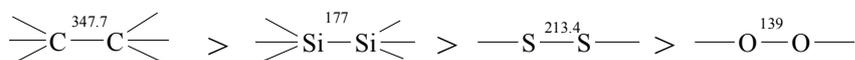
C*	гибридизация К.Ч.		химические связи	пример	геометрия				
		sp				2	$\sigma + \pi$	$O = C = O$	линейная
		$sp^2$				3	$\sigma + \pi$	$CO_3^{2-}$	треугольник
		$sp^3$				4	$\sigma$	$CH_4, CCl_4$	тетраэдр

6. Особенности углерода:

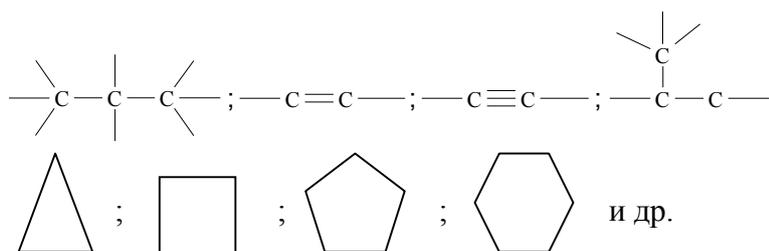
6.1.  $\sum$  валентных электронов  $= \sum AO = 4$

макс. КЧ = макс. числу хим. связей = 4

6.2. Большая прочность  $\sigma$  связей (кДж/моль):



6.3. Характерно образование различных цепочечных и циклических полимерных структур:



6.4. В отличие от газообразных  $N_2, O_2, F_2$  углерод – твердое вещество ( $C_{\infty(TB)}$  – полимер).

6.5. В соединениях эффективные заряды на атомах углерода не более 1. Ионы  $C^{4-}$  и  $C^{4+}$  отсутствуют. Химические связи малополярные ковалентного типа.

6.6. Резкое различие физических и химических свойств модификаций: алмаза, графита и карбина.

7. Полиморфизм углерода.

	Алмаз	Графит	Карбин
Гибридизация	$sp^3$ 4 $\sigma$	$sp^2$ 3( $\sigma + \pi$ )	$sp$ 2 $\sigma + 2\pi$
Структура	 тетраэдр	 слоистая гексагональная	$\alpha$ - $\text{---C}\equiv\text{C---C}\equiv$ полиин $\beta$ - $\text{=C=C=C=}$ поликумулен

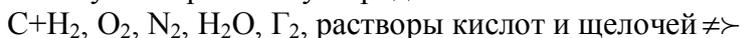
Характеристики графита:

	бесцветный	серый	черный
Цвет	бесцветный	серый	черный
$d, \text{ г/см}^3$	3,5	2,26	2 – 2,8
$C\text{---}C, \text{ нм}$	0,155	0,142	0,128
$\Delta E, \text{ эВ}$	5,7 (диэлектрик)	проводит ток	$\sim 1$ (полупроводник)
$\Delta H_{гор.}^0, \text{ кДж/моль}$	394,1	396,3	356,1
$\Delta H_f^0, \text{ кДж/моль}$	+2	0,00	

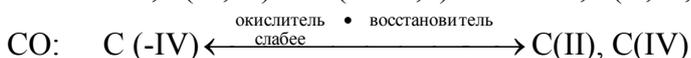
Разновидностью черного графита являются кокс, древесный уголь, животный уголь и сажа.

Химические свойства.

1. **СУ:** Большая прочность связей С—С, большая энергия активации, обуславливает химическую инертность углерода.



2. **↑Т:** при нагревании углерод химически активен, может быть восстановителем и окислителем.



3. Строение алмаза, графита и карбина оказывает заметное влияние на их химическое поведение. Химическая активность возрастает по ряду:

алмаз < графит < карбин < «аморфный углерод» (уголь, сажа).

Помимо этого графит с окислителями, например, с фтором, реагирует иначе, чем алмаз.

Нахождение в природе.

1. По распространенности в природе углерод занимает 15 место (земная кора, % -  $4,80 \cdot 10^{-2}$ )

2. Два стабильных изотопа:  $^{12}C$  (98,9%) и  $^{13}C$  (1,1%). В верхних слоях атмосферы под действием космических лучей образуется β – радиоактивный изотоп  $^{14}C$  ( $T_{1/2}=5730$  лет):

$^{14}_7N + ^1_0n \rightarrow ^{14}_6C + ^1_1H$ . По содержанию этого изотопа в растительных остатках судят об их возрасте (радиоуглеродный метод). Получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 9-16.

3. Углерод в природе встречается в свободном состоянии: алмаз, графит, карбин.

4. Основные скопления: нефть, природный газ, каменный уголь, торф, карбонатные породы. Углерод – составная часть животных и растительных организмов. В водах морей, океанов, озер содержится  $Na_2CO_3$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ . В атмосфере в виде  $CO_2$   $3,36 \cdot 10^{-2}$  об.% (~ 600млн. тонн),  $CO$  –  $0,02 \cdot 10^{-4}$  об.%,  $CH_4$  –  $1,7 \cdot 10^{-4}$  об.%.

5. Основные минералы: мрамор, известняк, мел ( $CaCO_3$ ), магнезит ( $MgCO_3$ ), доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), сидерит ( $FeCO_3$ ), галмей ( $ZnCO_3$ ), малахит ( $Cu(OH)_2CO_3$ ) и др.

6. В природе происходит следующий круговорот углерода:



Получение и применение.

1. Обрабатывают и используют природные алмазы – буры, фильеры (получение стекла и тканей), сверла, шлифовальные диски, опоры точных механизмов. Изготовление драгоценных камней – бриллиантов (ограненных алмазов). Массу их выражают в каратах (1 карат=0,2 г).

Графит – электроды, смазки, карандаши, отражатели нейтронов.

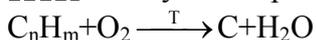
Каменный уголь – топливо и в металлургии в виде кокса, в качестве восстановителя.

2. Искусственно получают активированный уголь, кокс, сажу, стеклоуглерод, алмазы и карбин.

а) Активированный уголь – древесный уголь, обработанный перегретым водяным паром. Используют в качестве сорбента: противогазы, очистка сахарного сиропа, медицина. 1 г активированного угля имеет поверхность ~  $1000 \text{ м}^2$ .

б) Кокс – каменный уголь, обработанный перегретым паром. Используется в металлургии как восстановитель.

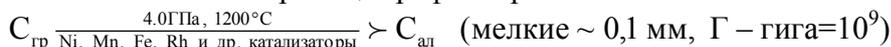
с) Сажа – получают при неполном сгорании углеводородов:



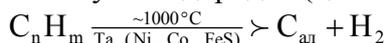
Применяют в производстве резины, в качестве типографской краски, туши, в производстве пластмасс, копировальной бумаги, гальванических элементов и углеродистых материалов для химической промышленности, медицины и других областей.

d) Стеклоуглерод (состав – фрагменты алмаза, графита, карбина). Получают пиролизом ароматических углеводородов, целлюлозы. Применение: тигли, стаканы, ткани, протезы.

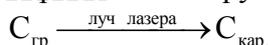
e) Алмазы. Первоначально алмазы синтезировали из расплавов графита в тяжелых металлах, используя высокие давления и температуры. Алмазы (мелкие ~0,1 мм) кристаллизовались на границе графит – расплав.



Позднее разработали более эффективный метод выращивания на алмазной заготовке при пиролизе углеводородов (целлюлозы, ароматических углеводородов).



f) Карбин синтезируют при лазерном облучении графита:

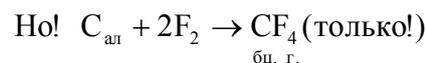
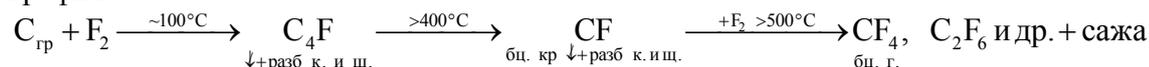


$C_{кар.}$  – полупроводник ( $\Delta E \approx 1 \text{ эВ}$ ). Используют в фотоэлементах.

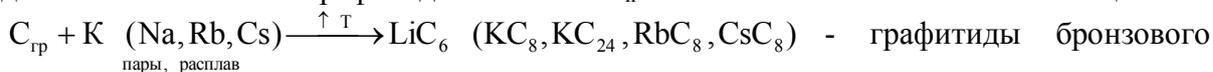
### 5.2.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

#### Соединения графита.

1. При окислении графита фтором возможно образование кристаллических соединений включения, в которых атомы фтора располагаются между слоями шестиугольников графита.



2. С паром или расплавами щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) графит образует соединения включения – графитиды состава  $MC_n$  – весьма химически активные вещества.



цвета, проводят ток, самовоспламеняются на воздухе, с  $H_2O$  реагируют со взрывом.

3. Соединения включения получены с различными веществами: Br,  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ . Для каждого реагента характерно определенное предельное отношение R:C. Например,  $AlCl_3 \cdot C_9$ ,  $C_8Br$ ,  $C_{24}HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$  и определенное расстояние между слоями графита.

#### Органические соединения углерода.

Являются объектами изучения органической химии. Ниже перечислены соединения, которые часто используются в неорганической химии в качестве реагентов.

**Углеводороды (УВ).** Основные типы:

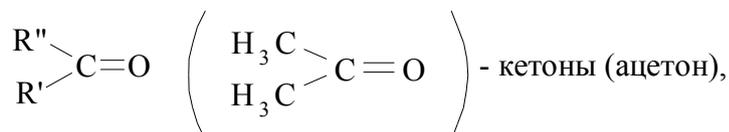
Алканы предельные, насыщенные УВ, парафины	Алкены непредельные, ненасыщенные УВ, олефины, перкарбиды	Алкины	Арены
$C_n H_{2n+2}$	$C_n H_{2n}$	$C_n H_{2n-2} (C_n H_n)$	
$CH_4$ – метан	$H_2C=CH_2$	$HC \equiv CH$	$C_6H_6$
$H_3C-CH_3$ - этан	этилен	ацетилен	бензол

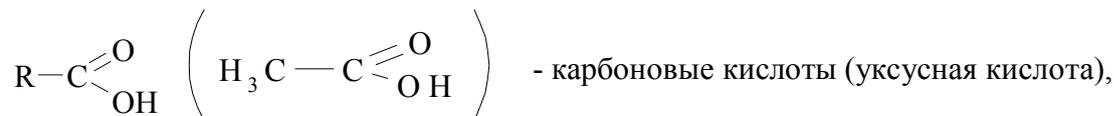
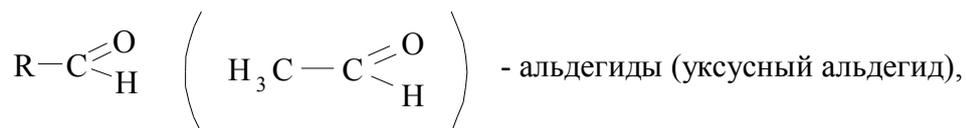
Иные органические соединения углерода:

$RNH_2$  ( $CH_3NH_2$ ) – амины (метиламин),

$ROH$  ( $C_2H_5OH$ ) – спирты (этанол, этиловый спирт),

$R-O-R$  ( $(C_2H_5)_2O$ ) – эфиры (этиловый эфир),



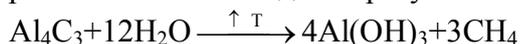


### Карбиды Э<sub>m</sub>С<sub>n</sub>:

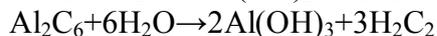
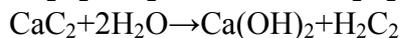
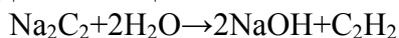
По характеру химических связей и свойствам образуют четыре основных типа:

1. Солеподобные – твердые, химически активные вещества, разлагаются водой и разбавленными кислотами с выделением углеводородов, а иногда и водорода. Химические связи – промежуточные между ионными и ковалентными. Среди ионных карбидов выделяются следующие подгруппы:

Метаниды – продукты замещения водорода в метане СН<sub>4</sub> на металлы: Ве<sub>2</sub>С, Аl<sub>4</sub>С<sub>3</sub>. При разложении метанидов образуется метан:



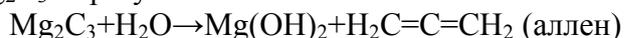
Ацетилениды (перкарбиды) – продукты замещения водорода в С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> на металлы: карбиды Э IА и IIА групп, IВ и IIВ групп (Li<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, К<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, MgС<sub>2</sub>, СаС<sub>2</sub>, SrС<sub>2</sub>, ВаС<sub>2</sub>, CuС<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, ZnС<sub>2</sub>, CdС<sub>2</sub>, HgС<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>С<sub>6</sub>, Се<sub>2</sub>С<sub>6</sub>). При разложении ацетиленидов выделяется ацетилен:



К ацетиленидам относят и карбиды РЗЭ (УС<sub>2</sub>, LaС<sub>2</sub>, СеС<sub>2</sub>, PrС<sub>2</sub>, NdС<sub>2</sub>, SmС<sub>2</sub>), тория ThС<sub>2</sub>, урана UС<sub>2</sub> и ванадия VС<sub>2</sub>, при разложении которых выделяется смесь С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> с другими углеводородами и водородом.

Ацетилениды Cu<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>С<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>С<sub>2</sub> – очень неустойчивы и взрываются в сухом виде при ударе и нагревании.

Карбид магния Mg<sub>2</sub>С<sub>3</sub> – единственный карбид с анионом [С=С=С]<sup>4-</sup>. При разложении Mg<sub>2</sub>С<sub>3</sub> образуется аллен:

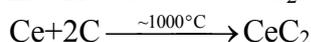
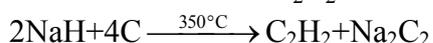
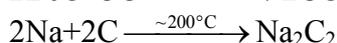
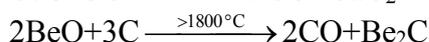
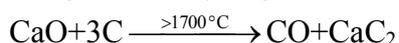
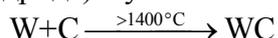


2. Ковалентные карбиды – карбиды с ковалентными связями: В<sub>4</sub>С (В<sub>12</sub>С<sub>3</sub>), SiС обладают высокой твердостью, тугоплавкие, жаростойкие, химически весьма инертные.

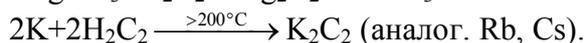
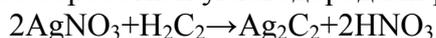
3. Металлоподобные (фазы внедрения – в кристаллические решетки металлов внедрены атомы углерода). Из этого типа наибольшее значение имеют карбиды тугоплавких переходных металлов: TiС, ZrС, VС, NbС, ТаС, Мо<sub>2</sub>С, W<sub>2</sub>С, WС и др. Указанные карбиды имеют нестехиометрический состав, обладают электропроводностью, весьма тугоплавки (температуры плавления выше температур плавления исходных металлов; T<sub>пл</sub> TiС+HfС выше 4200°С!), химически инертные (реагируют только с горячей смесью HF+HNO<sub>3</sub>, с горячими растворами или расплавами щелочей в присутствии окислителя). К фазам внедрения относятся карбиды РЗЭ, актинидов и переходных элементов IV – VII групп: ScС, Y<sub>2</sub>С<sub>3</sub>, YС<sub>2</sub>, LaС<sub>2</sub>, Ln<sub>2</sub>С<sub>3</sub>, LnС<sub>2</sub> и др.

4. Карбиды Cr, Mn, Fe, Co, Ni (Cr<sub>3</sub>С<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>С<sub>3</sub>, Cr<sub>4</sub>С (Cr<sub>23</sub>С<sub>6</sub>), Mn<sub>3</sub>С, Mn<sub>7</sub>С<sub>3</sub>, Mn<sub>23</sub>С<sub>6</sub>, Fe<sub>3</sub>С, Со<sub>3</sub>С, Ni<sub>3</sub>С) – промежуточные между ионными и фазами внедрения. Эти карбиды химически менее устойчивы и разлагаются разбавленными кислотами с выделением смеси углеводородов с водородом. Твердость и температура плавления у них ниже, чем у карбидов тугоплавких металлов.

Получение карбидов осуществляют либо прокаливанием смеси металла или его оксида (гидрида) с углем в инертной атмосфере (Ar, Ne):



либо обработкой углеводородами растворов солей или непосредственно металлов:

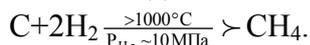


Применение.

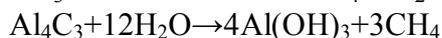
1.  $CaC_2$  используют при получении ацетилена для сварки железа, кальцийцианамид.
2. Карбиды тугоплавких металлов – в производстве особо твердых, жаропрочных и химически инертных сплавов.
3.  $Fe_3C$  и карбиды Cr, Mo и др. металлов применяют в производстве легированных сталей и чугунов.
4.  $W_4C$  и  $SiC$  – используют в качестве абразивных и шлифующих материалов.

Метан  $CH_4$ .

Получение. При **СУ:**  $C+H_2 \neq >$ . Реакция возможна лишь при высокой температуре и повышенном давлении водорода:



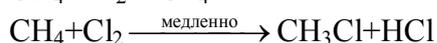
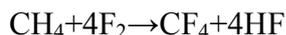
В лаборатории  $CH_4$  получают по реакциям:



Физические свойства.  $CH_4$  – бесцветный газ, без запаха,  $T_k = -161^{\circ}C$  (нет водородных связей). По распределению электронной плотности это – карбид водорода  $H_4C$ ,  $sp^3$  гибридизация АО углерода (тетраэдр).

Химические свойства.

**СУ:**  $CH_4$  инертен:  $CH_4+O_2$ ,  $I_2$ ,  $H_2O$  к., щ.  $\neq >$ . Реагирует только с фтором, хлором и бромом:



**↑Т:** При нагревании химически активен. При поджигании на воздухе воспламеняется и горит с большим выделением тепла:

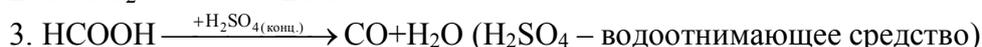
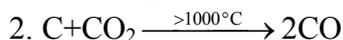
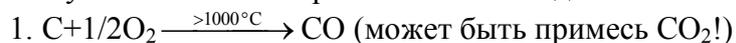


Применение метана. Природные газы (~ 90-99%  $CH_4$ ) являются хорошим топливом в быту и промышленности. Помимо этого  $CH_4$  используется в органическом синтезе при получении полимерных материалов, красителей, лекарственных средств, при получении тетрахлорида углерода  $CCl_4$ , хлороформа  $CHCl_3$ , водорода для синтеза аммиака и др. веществ.

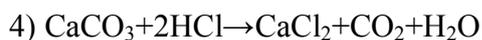
Соединения с кислородом.

Оксид углерода (II) CO.

1. Получение возможно различными методами:



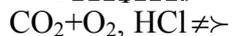




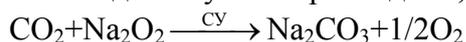
2. Физические свойства.  $\text{CO}_2$   $\text{O} = \overset{\sigma}{\text{C}} = \overset{\pi}{\text{O}}$  sp гибридная, молекула линейная, длина связи  $\text{CO} = 0,1162$  нм, неполярная  $\mu = 0$ .  $\text{CO}_2$  – газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха в 1,5 раза ( $d = 1,977$  г/л при  $0^\circ\text{C}$ ), растворим в  $\text{H}_2\text{O}$  (0,76 л/л  $\text{H}_2\text{O}$  при СУ). При  $\sim 601$  кПа легко переходит в жидкость, а при ее испарении образуется твердая, снегоподобная масса «сухой лед».  $T_{\text{пл}} = -56,6^\circ\text{C}$  ( $\sim 5 \cdot 10^2$  кПа),  $T_{\text{субл.}} = -78,48^\circ\text{C}$ .

3. Химические свойства:

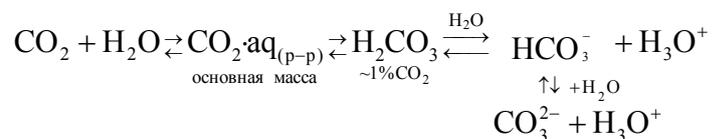
1.  $\text{CO}_2$  инертен, не поддерживает горения и не горит (огнетушители!):



2. Взаимодействует с пероксидами, гидроксидами активных металлов:



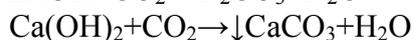
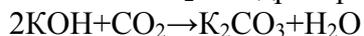
3.  $\text{CO}_2$  – кислотообразующий оксид:



$$K_{\text{к}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,27 \cdot 10^{-7}, \quad \text{p}K_1 = 6,37; \quad K_2 = 4,84 \cdot 10^{-11}, \quad \text{p}K_2 = 10,32$$

$\text{H}_2\text{CO}_3$  – слабая кислота, существует только в растворе.  $\begin{matrix} \text{H}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{O} \end{matrix}$  –  $\text{sp}^2$  гибридная атома углерода ( $\text{CO}_3^{2-}$  – треугольник).

4. Соли угольной кислоты – гидрокарбонаты и карбонаты:  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  и др.  $\text{CO}_2$  легко поглощается растворами щелочей с образованием карбонатов, а при избытке  $\text{CO}_2$  – гидрокарбонатов:



Труднорастворимые карбонаты элементов ПА группы (Be – Ba) растворяются при пропускании  $\text{CO}_2$  через их суспензии.

4. Применение. Диоксид углерода широко используется в производстве соды и поташа ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), карбамида, алюминия из бокситов, для приготовления минеральной воды, при тушении пожаров (огнетушители), для создания инертной атмосферы.

Соединения с серой.

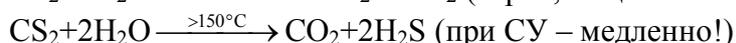
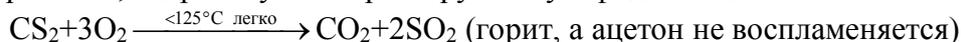
Дисульфид углерода  $\text{CS}_2$  (сероуглерод).

1. Получение:  $\text{C} + 2\text{S} \xrightarrow{>750^\circ\text{C}} \text{CS}_2$

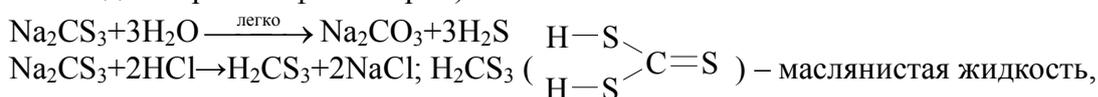
2. Физические свойства. Сероуглерод – бесцветная жидкость, нерастворимая в воде,  $T_{\text{пл}} = -108^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 46^\circ\text{C}$ . Яд!

3. Применение. Хороший растворитель органических веществ, P, S, Br, I и др., экстрагент масел, в сельском хозяйстве используется для борьбы с вредителями, в химической технологии – при получении вискозного шелка.

4. Химические свойства: Сероуглерод химически активен, легко воспламеняется при нагревании, гидролизуется и реагирует с сульфидами щелочных металлов:



$\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{CS}_3$  (твердое вещество, тиокарбонат натрия, используется в сельском хозяйстве для борьбы с филоксерой).



триугольная кислота, средней силы ( $K_1=2 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=7 \cdot 10^{-9}$ ). Более устойчивая, чем  $H_2CO_3$ . Известны иные соединения, содержащие серу: CS – бесцветное твердое вещество, неустойчивое, легко гидролизующееся; COS – бесцветный газ, хорошо растворимый в воде;  $CSCl_2$  – тиофосген, красная жидкость, Яд!;  $CS(NH_2)_2$  – тиокарбамид, последние два используются в органическом синтезе.

### Галогениды $CG_4$ .

Имеют тетраэдрическое строение ( $sp^3$  гибридизация атома углерода). Молекулы неполярны ( $\mu=0$ ), в воде нерастворимы. Наибольшее применение имеет тетрахлорид  $CCl_4$  в качестве инертного негорючего растворителя органических веществ, в огнетушителях для тушения пожаров, для приготовления ядохимикатов: инсектицидов для борьбы с насекомыми и фунгицидов для борьбы с грибами. Ниже приведены некоторые характеристики тетрагалогенидов углерода.

$CG_4$	$CF_4$	$CCl_4$	$CBr_4$	$CI_4$
АС	г.	ж.	тв. в-во	тв. в-во
цвет	бц.	бц.	бледно-желтый	светло-красный
$T_{пл}, ^\circ C \rightarrow \uparrow$	-184	-23	94	171(разл.)
$T_{к}, ^\circ C \rightarrow \uparrow$	-128	77	187	возг.
$l_{(C-G)}, \text{нм} \rightarrow \uparrow$	0,136	0,176	0,194	0,215
$E_{C-G}, \text{кДж/моль} \rightarrow \downarrow$	-487	-340	-285	-214
$\Delta G_f^0, \text{кДж/моль}$	-878	-63	38	120

—————  $\rightarrow \uparrow T_{пл}, T_{к}; \downarrow \Delta G_f^0, \downarrow \text{уст} - \text{ть}, \uparrow \text{хим. активность}$

$CCl_4$  – н.р.  $H_2O$ , растворим в органических растворителях,

$CCl_4 + H_2O$ , к., щ.  $\neq \text{>}$

### Получение $CG_4$ .

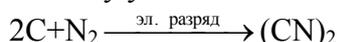
- $C + 2F_2 \xrightarrow{>900^\circ C} CF_4$
- $C + (Cl_2 - I_2) \neq \text{>}$
- $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\uparrow T} CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$
- $CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$  (чаще используют!)
- $CCl_4 + 4AgF \rightarrow CF_4 + 4AgCl$
- $3CCl_4 + 4AlBr_3 \rightarrow 3CBr_4 + 4AlCl_3$  (аналогично  $CI_4$ )
- $CCl_4 + 2HF_{(ж)} \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl \uparrow$

$CCl_2F_2$  – фреон-12,  $CHClF_2$  – фреон-22,  $CClF_3$  – фреон-13 и др. имеют низкие температуры замерзания. Их используют в качестве хладагентов (охлаждающих жидкостей) в холодильных установках.

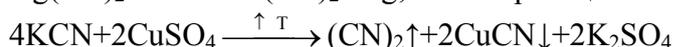
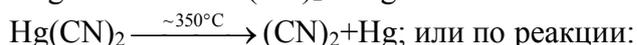
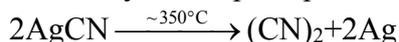
### Соединения с азотом.

#### Дициан $(CN)_2$

1. Образуется из элементов при высокой температуре, при прохождении электрического тока между угольными электродами в атмосфере азота:



Дициан получают при термическом разложении цианидов тяжелых металлов:



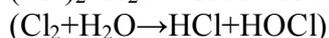
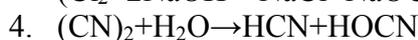
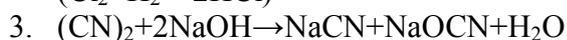
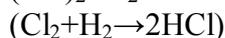
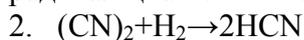
2. Физические свойства:  $(CN)_2$  –  $:N \equiv C - C \equiv N:$  – бесцветный газ, тяжелее воздуха ( $d=2,335$  г/л (н.у.)),  $T_{пл} - 34,4^\circ C$ ,  $T_{к} - 21,15^\circ C$ , растворимость  $H_2O=450$ мл/100г $H_2O$  ( $20^\circ C$ ).

3. Химические свойства: очень химически активен, сгорает в кислороде, реагирует с горячей водой, кислотами и щелочами, при нагревании полимеризуется. По химическим свойствам подобен галогенам (псевдогалоген!).

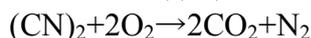
$(\underline{\text{CN}})_2$  – аналог  $\underline{\text{I}}_2$ :



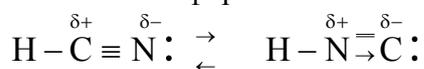
радикал циан :  $\text{N} \equiv \overset{0.117}{\text{C}}^\bullet$  - димеризация за счет неспаренного электрона.



При сжигании дициана на воздухе образуется самое горячее пламя (~4800°C):



Цианид водорода HCN – бесцветная летучая жидкость ( $T_{\text{к}}=26,5^\circ\text{C}$ ) с резким запахом горького миндаля, сильнейший яд, хорошо растворим в воде. Водные растворы – слабая циановодородная (цианистая, синильная) кислота  $pK_{\text{a}}=9,3$ ; слабее борной  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и угольной  $\text{H}_2\text{CO}_3$  кислот. В жидком состоянии существует в двух таутомерных формах – нормальной и изоформе:



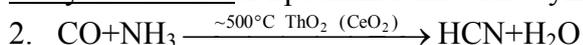
СУ : 99.5%                      0.5%

цианистая                      изоцианистая кислота (Яд!)

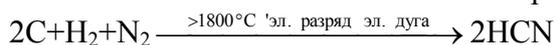
Известны RCN нитрилы и RNC изонитрилы (R – органический радикал:  $\text{CH}_3$  и др.).

В нормальной форме углерод образует четыре химические связи, в изоформе углерод координационно ненасыщен (ковалентность равна трем) и углерод легко вступает в реакции с окислительными ферментами клеток, что приводит к прекращению процесса окисления, к параличу дыхания.

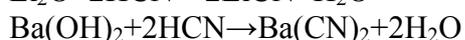
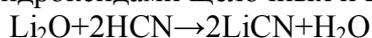
Получение HCN в промышленности осуществляется каталитическими методами:



Возможно использование синтеза в электрическом разряде:

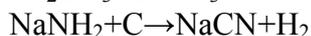
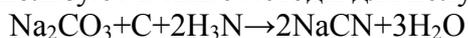


Цианиды MCN легко образуются при взаимодействии водных растворов HCN с оксидами и гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов:

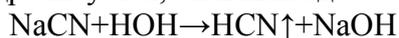


Но!  $\text{CaCO}_3 + \text{HCN} \nrightarrow (\text{K}_{\text{к}}(\text{HCN}) < \text{K}_{\text{к}}(\text{H}_2\text{CO}_3))$

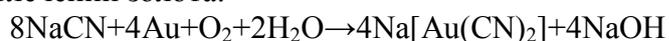
Используют и иные методы для получения цианидов:



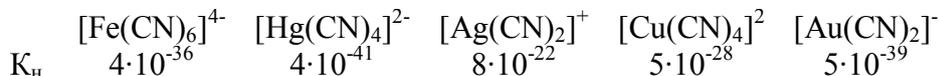
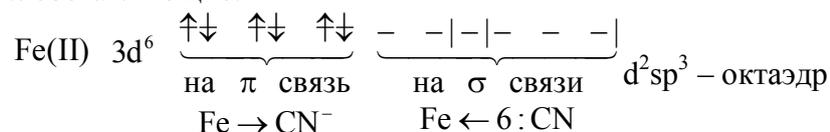
Цианид натрия NaCN – бесцветное твердое вещество, хорошо растворимое в воде, легко гидролизует, сильный яд!



HCN и MCN используются в неорганическом и органическом синтезе, NaCN и KCN – при извлечении золота:

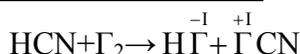


Цианид-ион  $\text{CN}^-$  - прекрасный лиганд. Цианидные комплексы переходных металлов очень прочные благодаря донорно-акцепторным и дативным связям  $\text{M} \equiv \text{CN}$ , включающим  $\sigma$  и  $\pi$  составляющие:



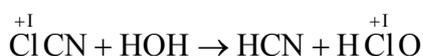
Цианидные комплексы широко используются в научных исследованиях, аналитической химии и в химической технологии в электрохимических процессах рафинирования металлов, в процессах нанесения на металлы защитных и декоративных покрытий (процессы никелирования, меднения, золочения и т. п.).

Галогенцианиды  $\text{ГCN}$  образуются при взаимодействии галогенов с синильной кислотой:

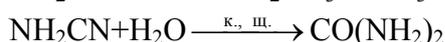
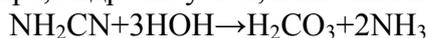


$\text{FCN}$ ,  $\text{ClCN}$  - бесцветные газы;  $\text{BrCN}$ ,  $\text{ICN}$  - бесцветные твердые вещества.

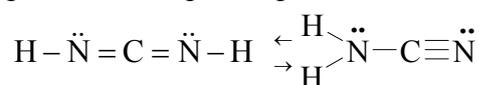
Галогенцианиды – бесцветные, летучие, весьма химически активные и ядовитые вещества. По химическим свойствам близки к галогенам. Легко гидролизуются в водных растворах:



Цианамид  $\text{NH}_2\text{CN}$  – бесцветные кристаллы ( $T_{\text{пл}}=46^\circ\text{C}$ ), х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ , растворим в спирте, эфире, гидролизуется, в кислых и щелочных средах образует карбамид:

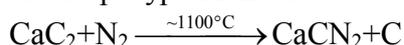


В органических растворителях наблюдается равновесие таутомерных форм:

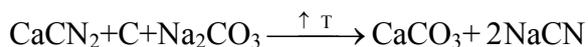
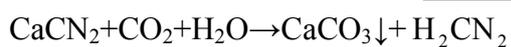
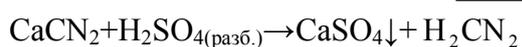
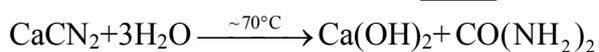
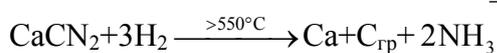
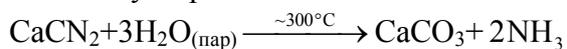


Цианамид проявляет слабые кислотные свойства и водород способен замещаться на металлы с образованием, например,  $\text{CaCN}_2$ .

Цианамид кальция –  $\text{CaCN}_2$  (динитридокарбонат(IV) кальция)  $\text{Ca} = \overset{-III}{\text{N}} - \overset{+IV}{\text{C}} \equiv \overset{-III}{\text{N}}$  - наиболее важная соль цианамида. Получают цианамид кальция из карбида кальция и азота при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$ :



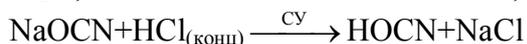
Цианамид кальция используют в качестве удобрения и при получении аммиака и других соединений углерода с азотом:



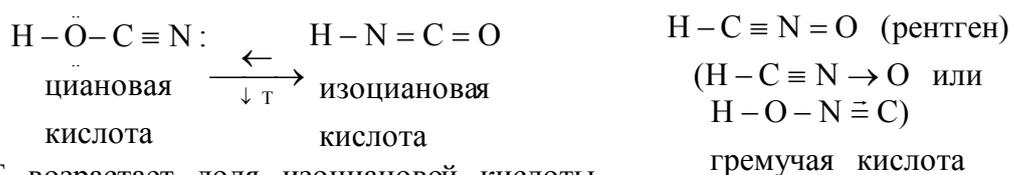
Цианаты. Углеводород и цианиды легко окисляются на воздухе:



$\text{NaOCN}$  – цианат натрия (оксонитридокарбонат (IV) натрия) – бесцветные кристаллы, х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ , соль циановой кислоты  $\text{HOCN}$ , которая образуется по реакции:

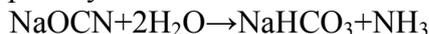


HOСN – бесцветная летучая жидкость, х.р. H<sub>2</sub>O, раствор – кислота средней силы (рK<sub>а</sub>=3,53). Известны три изомерные формы:

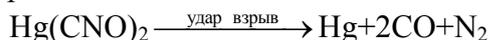


C ↑ T возрастает доля изоциановой кислоты.

Цианаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и медленно гидролизуются ею:



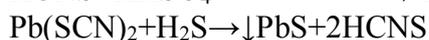
Соли гремучей кислоты – фульминаты – взрывчатые вещества, используются в качестве детонаторов (AgCNO, Hg(CNO)<sub>2</sub>). Фульминат ртути (гремучая ртуть) взрывается при ударе:



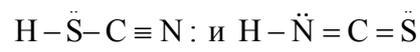
Тиоцианаты (роданиды) – образуются при окислении цианидов серой:



KCNS – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде; соль тиоциановой (роданистоводородной) кислоты – HCNS:



Известны две формы HCNS:



При СУ HCNS бесцветный газ (T<sub>пл</sub>= -110°C, T<sub>к</sub>= -90°C), мономолекулярен. В жидком и твердом состоянии – полимерен. Хорошо растворим в воде. Водный раствор – сильная кислота (~HCl) рK<sub>а</sub>=0,3.

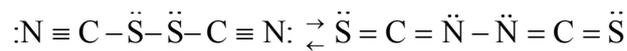
Тиоцианаты NaNCS, KNCS, NH<sub>4</sub>NCS, Ba(NCS)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O – бесцветные кристаллические вещества, х.р. H<sub>2</sub>O. ↓AgSCN (как AgCl).

Тиоцианат-ион может быть лигандом в комплексных соединениях. При этом координация, в зависимости от природы центрального атома, возможна как за счет атома азота (тиоцианато – N), так и атома серы (тиоцианато – S), а в случае образования мостика – за счет атомов серы и азота: [Ni(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Fe, Co и др.); [Cu(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (Cd, Hg и др.); -Hg-CNS-Hg- [Hg(CNS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

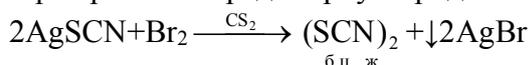
Образование тиоцианата железа(III) интенсивно красного цвета используется для обнаружения и анализа железа(III):



Диродан (дитиоциан) (CNS)<sub>2</sub> – бесцветная легко разлагающаяся жидкость (T<sub>пл</sub>= -30°C), при нагревании и хранении легко образует полимер (CNS)<sub>n</sub> красно-коричневого цвета. В жидком состоянии возможно существование двух форм:



В химическом отношении напоминает галогены. Образуется при окислении тиоцианата серебра бромом в среде сероуглерода:



↓ хранение или ↑T>-3°C  
(SCN)<sub>n</sub> – красно-коричневый полимер.

### 5.3. КРЕМНИЙ $_{14}\text{Si}$ .

#### 5.3.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

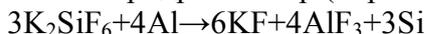
1. Кварцевый песок, горный хрусталь и другие разновидности кварца  $\text{SiO}_2$  и различные силикаты известны с глубокой древности.
2. III в. д.н.э. стеклоделие в Месопотамии.
3. IVв возникло изготовление фарфора в Китае.
4. Начало XVIII в И. Беттгер (Саксония) раскрыл секрет изготовления фарфора.
5. 18 век  $\text{SiO}_2$  называли кремнеземом и относили к простым телам.

1822г. И.Я. Берцелиус (Швеция) установил сложность состава кремнезема, получил элементарный кремний (1823г.),  $\text{SiF}_4 + \text{K} \rightarrow \text{KF} + \text{Si}$

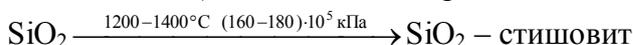
изучил его свойства и назвал новый элемент силиций от латинского «*silex*» – кремнезем.

6. 1846г. в России введено название кремний - от русского «*кремень*» (твердый камень для высекания искры (огня), кремнезем)

7. 1857г. Фридрих Велер (Германия) получил графитоподобный кремний:



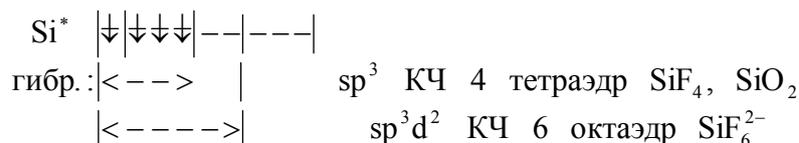
8. 1961г. С.М. Стишов и С.В. Попова (СССР) получили рутилоподобную модификацию  $\text{SiO}_2$  – стишовит (К.Ч. Si 6 – октаэдр,  $d=4,35 \text{ г/см}^3$ )



Позднее найдена в природе (США – аризонский метеоритный кратер).

#### 5.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

1. ЭК.  $[\text{Ne}]3s^23p^23d^0 \rightarrow \text{Si}^* 3s^13p^33d^0$



Наличие 3d АО приводит (в отличие от углерода):

- 1.1. к возможности повышения КЧ более 4 (до 6).
- 1.2 гибридазация  $sp^3$  (КЧ 4) и октаэдрическая координация становятся наиболее характерными. Гибридазации  $sp$  и  $sp^2$  неустойчивы и нехарактерны для кремния.
- 1.3 гетероцепи становятся более устойчивыми и характерными, чем гомоцепи.

2.  $\text{CO}_2$  – IV  $\xleftarrow{\text{окисл.}}$  O  $\xrightarrow{\text{восст.}}$  (+II) +IV – наиболее характерна:  $\text{SiO}_2, \text{SiF}_4, \text{SiH}_4$ .  
 $\text{Mg}_2\text{Si}$  Si (SiO ↑ T)

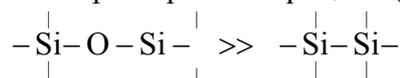
3.  $r_{\text{Si, HM}} 0,118$  (относительно малый  $>r_C \sim 0,08$ , но  $<r_{\text{Pb}} 0,175$ ).

ЭИ Si, ЭВ  $\sim 8,15$  – относительно большая.

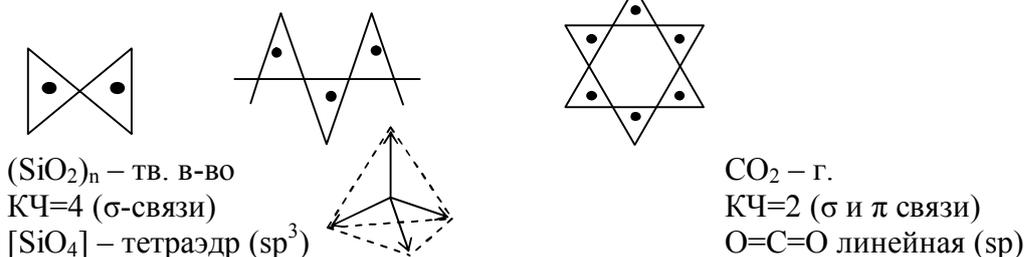
СЭ Si, ЭВ 1,8 – относительно большое.

ЭО. 1,74 – ниже среднего значения.

4. Кремний амфотерный элемент с преобладанием неметаллических свойств (HM>M), к.>о.
5. Проявляет сходство с бором и углеродом.
6. Характерны гетероцепи (→B!)



7. Характерна полимеризация оксисиликатов (тетраэдры  $\text{SiO}_4$  объединяются только вершинами)



8. Физические свойства. Порошок темно-серого цвета, легкий ( $d \sim 2,32 \text{ г/см}^3$ )  $d_{\text{ж}} > d_{\text{тв}}$ , твердый (ОТ=7), хрупкий,  $T_{\text{пл}} 1428^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} 2600^\circ\text{C}$ .

КР – кубическая, алмазоподобная (КЧ=4), гексагональная (графитоподобная) неустойчивая.

При большом давлении переходит в металлическое состояние.

Si н.р.  $\text{H}_2\text{O}$  и других растворителях;

Si растворим в расплавах металлов (Al, Ag и др.);

Si – полупроводник ( $\Delta E = 1,21 \text{ эВ}$ ), используется в выпрямителях тока, в фотоэлементах.

9. Химические свойства.

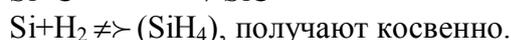
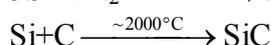
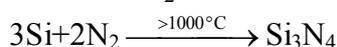
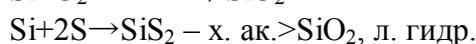
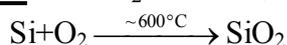
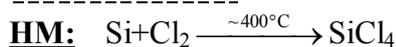
СУ: инертен:  $\text{Si} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2 - \text{I}_2$ , растворы кислот  $\neq$

Только!  $\text{Si} + 2\text{F}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 \uparrow$

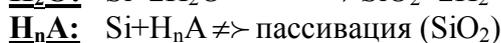
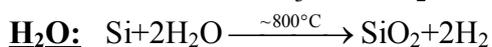
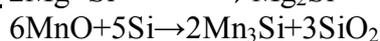
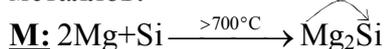
↑Т: активен, реагирует с НМ и М.,

Может быть восстановителем и окислителем:

Восстановитель:



Окислитель. Окислительная активность проявляется очень четко в отношении активных металлов:



Только  $3\text{Si} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HF} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ , благодаря комплексообразованию

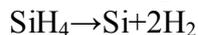
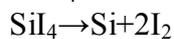
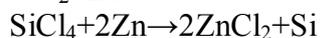
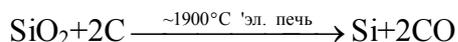
Амфотерность  $\rightarrow \text{к.} > \text{о.}$



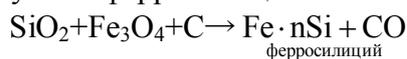
Нахождение в природе: кремний состоит из трех стабильных изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92,72%),  $^{29}\text{Si}$  (4,68%) и  $^{30}\text{Si}$  (3,08%). По распространенности занимает 2-е место (кларк=27,7%).

Основные минералы: кремнезем и его разновидности  $\text{SiO}_2$ ; каолинит  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ; полевые шпаты (альбит  $\text{NaAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ , ортоклаз  $\text{KAl}(\text{Si}_3\text{O}_8)$ , анортит  $\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_8)$ ). Из группы слюд – мусковит  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Нефелин  $(\text{Na}, \text{K})[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ .

Получение. Используют восстановление  $\text{SiO}_2$  углеродом,  $\text{SiCl}_4$  цинком и термическое разложение  $\text{SiI}_4$  и  $\text{SiH}_4$ :



Очистку Si ведут зонной плавкой. Для металлургии вместо элементарного кремния получают ферросилиций:



Применение:

1. Основной потребитель чистого кремния – полупроводниковая промышленность.
2. Ферросилиций  $\rightarrow$  сплавы, чугуны ( $\sim 15-17\% \text{ Si}$ ) – химическое машиностроение и кислотоупорная аппаратура.
3. Получение жаростойких химически устойчивых силицидов d и f переходных металлов.

### 5.3.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

Наиболее важные: оксид  $\text{SiO}_2$  (кварц и его разновидности), оксосиликаты и алюмосиликаты, галогениды, карбид и нитрид кремния и полиорганосилоксаны (силиконы).

#### Силициды $\text{MSi}_n$ .

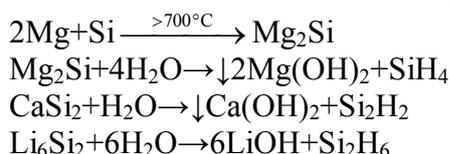
Образуются при высоких температурах при взаимодействии кремния с металлами:



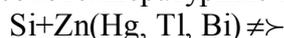
При этом состав и свойства силицидов зависят от природы металла.

Силициды элементов IA и IIA групп легко разлагаются водой, кислотами и щелочами.

Химические связи в них ионно-ковалентные, а состав отвечает формальной валентности:

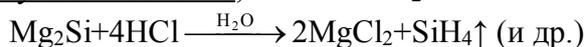


Силициды d и f переходных металлов более разнообразны по составу и свойствам ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{CrSi}_2$  и др.), металлоподобные, жаропрочные, химически инертные к кислотам ( $\text{MoSi}_2 + \text{все кислоты}$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} \neq \text{>}$ ), выдерживают нагревание до  $\sim 1600\text{--}1800^\circ\text{C}$ . Используют в качестве нагревателей электрических печей, огнеупорных материалов, кислотоупорной химической аппаратуры.  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{ReSi}_2$  – высокотемпературные полупроводники.

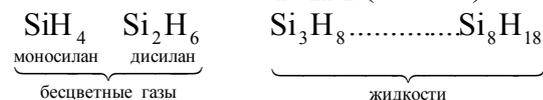


#### Силаны.

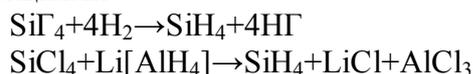
Получают косвенно, т.к.  $\text{Si} + \text{H}_2 \neq \text{>}$



Известны только  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n$  до  $\sim 8$ ) подобные  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$



Наиболее важный в практическом отношении моносилан получают в соответствии с реакциями:



Силаны – токсичные вещества, более химически активные, чем  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , менее устойчивые, легко воспламеняются, гидролизуются, сильные восстановители, при нагревании разлагаются:



Известны непердельные:  $(\text{SiH}_2)_n$  – полисилены и  $(\text{SiH})_n$  – полисилины – твердые вещества, очень реакционноспособные, самовоспламеняются, разлагаются водой и при нагревании.

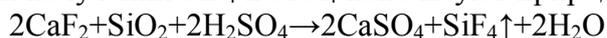
Применение. Моносилан используется при очистке и получении кремния.

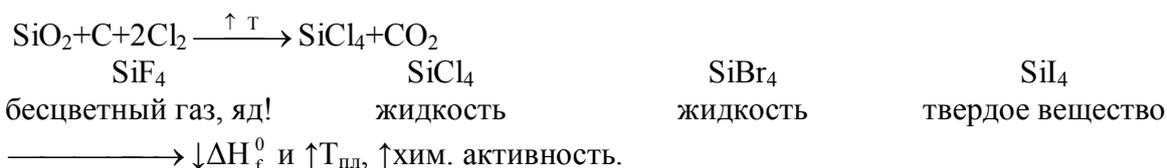
#### Галогениды $\text{SiF}_4$ .

Образуются из элементов:



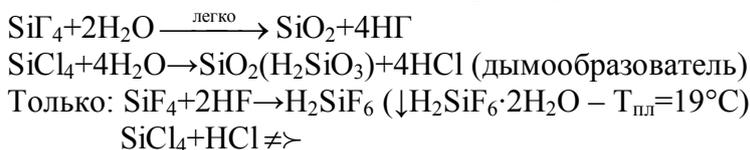
При получении  $\text{SiF}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  используют природные  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ :





$\text{SiF}_4$  используют в синтезе кремнийорганических соединений;  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiI}_4$  – при получении кремния.

$\text{SiF}_4$  – химически активные легко гидролизующиеся соединения:



Раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  – сильная кислота ( $\approx \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Соли – большинство хорошо растворимы в  $\text{H}_2\text{O}$ , малорастворимы в воде соли Na, K, Rb, Cs, Ba.

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  используется при фторировании воды, в качестве инсектицида, при получении специальных цементов, эмалей.  $\text{BaSiF}_6$  – цементы, эмали.

### Соединения кремния с кислородом.

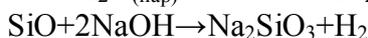
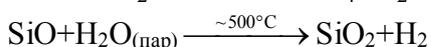
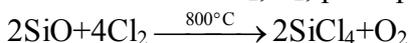
#### Оксиды SiO и SiO<sub>2</sub>.

1. Монооксид кремния термодинамически устойчив в газообразном состоянии ( $>1000^\circ\text{C}$ ). При быстром охлаждении паров образуется твердый метастабильный полимер  $(\text{SiO}_{1-x})_n$  темно-коричневого (черного) цвета.

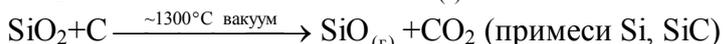
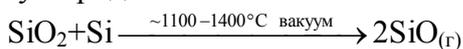
2. При медленном охлаждении паров SiO и при длительном выдерживании (особенно при нагревании  $\sim 400-700^\circ\text{C}$ ) твердого  $(\text{SiO})_n$  происходит диспропорционирование:



3. SiO окисляется  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ , реагирует с HF, с перегретым паром  $\text{H}_2\text{O}$  и легко с щелочами:



4. Монооксид в природе не встречается. Получают SiO восстановлением  $\text{SiO}_2$  кремнием или углеродом:



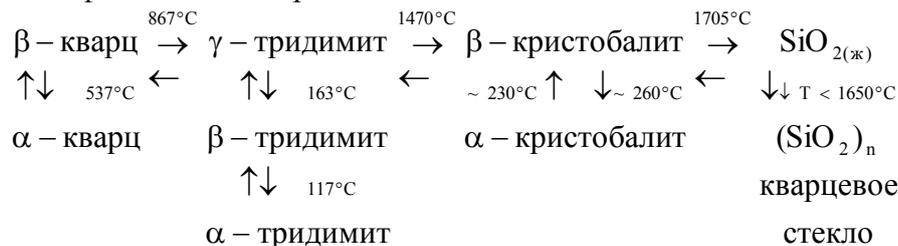
"моноокс"

$\downarrow \downarrow T (< (700-400)^\circ\text{C})$

$(\text{SiO}_{1-x})_n$  – коричневое твердое вещество.

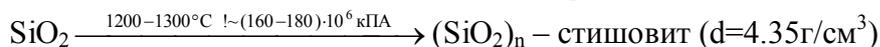
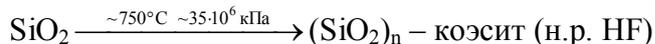
5.  $(\text{SiO})_n$  – диэлектрик → изоляционный материал, полировочное вещество, пигмент для красок. Используют монооксид и для очистки (фильтрования) воздуха.

Диоксид SiO<sub>2</sub> – наиболее распространенный оксид в природе, называемый кремнеземом (кварцевым песком). Известно более 10 модификаций диоксида кремния. Основные формы: кварц ( $\alpha$ -кварц, гексагональная структура – самая устойчивая), тридимит и кристобалит, которые образуют несколько модификаций. Взаимные переходы модификаций SiO<sub>2</sub> представлены на схеме:

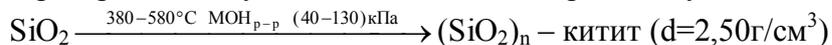


Структурной единицей всех форм диоксида кремния является  $\text{SiO}_4$  – тетраэдр, КЧ Si=4, (тетраэдры сочлены всеми четырьмя вершинами). Разница между модификациями

заключается в различном расположении тетраэдров SiO<sub>4</sub> в пространстве. При повышенных температурах и давлениях получены более плотные и химически менее активные модификации – коэсит (КЧ Si=4, d=3,01г/см<sup>3</sup>) и стишовит (КЧ Si=6 – октаэдр, d=4,35г/см<sup>3</sup>). Позднее они были обнаружены в природе.



В гидротермальных условиях, в щелочной среде получена еще одна форма – китит:

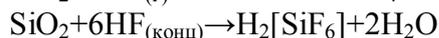
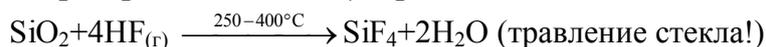
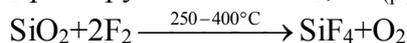


Основная форма SiO<sub>2</sub> – кварц – встречается в природе в виде различных разновидностей: горный хрусталь (бесцветный, прозрачный, крупные кристаллы); окрашенные формы, содержащие различные примеси: марион (черный), раухтопаз (дымчатый темно-коричневый), аметист (фиолетовый), цитрин (желтый), авантурин (красноватый); волокнистые скрытокристаллические формы – халцедон и его разновидности: агат, яшма, сердолик, кремнь и др. Встречается и аморфный диоксид кремния в виде опала, гейзерита, кизельгура (инфузорной земли) и др. формы.

Химические свойства SiO<sub>2</sub>. Химическая активность возрастает от кварца к кристобалиту и аморфному кремнезему. Все формы SiO<sub>2</sub> химически инертные:



SiO<sub>2</sub> реагирует только с F<sub>2</sub>, HF<sub>(p-p)</sub>, HF<sub>(r)</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, MOH:



SiO<sub>2</sub> – кислотный оксид →

SiO<sub>2</sub> + 2NaOH → Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O – растворим в H<sub>2</sub>O, «жидкое стекло» → замазки, клеи, пропитка бумаги, тканей, древесины для придания огнестойкости.

SiO<sub>2</sub> – кристаллический – пьезокварц → получение ультразвука, звукозапись.

### Кремниевые кислоты

SiO<sub>2</sub> н.р. H<sub>2</sub>O, поэтому кислоты получают косвенно:



xSiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O – кремниевые кислоты – очень слабые; значение x и y зависит от условий получения. При x=1, y=1 SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) метакремниевая кислота; x=1, y=2 SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) – ортокремниевая кислота. При x=1 образуются поликремниевые кислоты: H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – двуметакремниевая кислота, H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – диортокремниевая кислота и др. Поликремниевые кислоты известны только в растворе и об их составе судят по соответствующим солям – оксосиликатам.

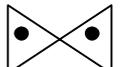
Силикагель – частично обезвоженный гель метакремниевой кислоты (y << 1).

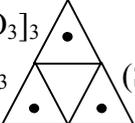


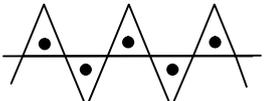
Силикагель – адсорбент, широко используемый в качестве катализатора и носителя катализаторов (Pt, Pd, Ni и др.), адсорбента воды, масел и других веществ (разделение радиоактивных изотопов, очистка сточных вод, индикатор влажности воздуха).

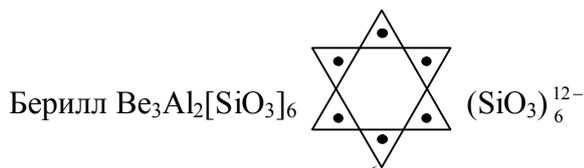
Оксосиликаты – производные различных кремниевых кислот – широко распространены в природе:

Торит Th[SiO<sub>4</sub>], циркон Zr[SiO<sub>4</sub>], оливин (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>],  [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>

Тортвейтит Sc<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]  Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>

Бенитоит BaTi[SiO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>  (SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>6-</sup>

Сподумен LiAl[SiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>  [(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>



Тремолит  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}]_2(\text{OH})_2$  и др.

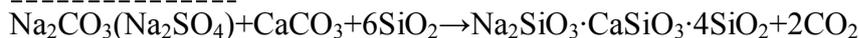
Полевые шпаты: альбит  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , ортоклаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

### Стекла, керамика, цементы.

#### Стекла.

1. Кварцевое стекло  $(\text{SiO}_2)_n$  имеет малый коэффициент термического расширения, не поглощает УФ излучение, химически инертное, термостойкое. Используется в медицине и в качестве лабораторной посуды, в оптике.

2. Оконное стекло.



(синее стекло + примесь Co; зеленое + Fe,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; фиолетовое + Mn)

2. Хрусталь (компоненты:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , PbO,  $\text{SiO}_2$ ) высокий показатель преломления – производство посуды.

3. Химическое стекло (компоненты  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , BaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

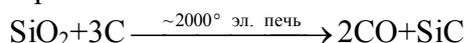
4. Ситаллы (пирокерамы) – мелкокристаллическое стекло (катализаторы кристаллизации стекла – Ag, Pt,  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma$ -лучи и др.). Изготовление стекловолокна → термостойкие ткани, одежда.

Керамика: кирпич, плитка, фаянс, фарфор. (Исходные компоненты: каолинит (глина)  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \equiv \text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3$ , ортоклаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ ). Красный кирпич – используется красная глина, содержащая оксид железа. Силикатный кирпич – беловатого цвета, изготавливается из  $\text{SiO}_2$  и белой (без примеси железа) глины. Огнеупорный кирпич (динас) изготавливается из CaO ( $\text{CaCO}_3$ ) и  $\text{SiO}_2$ . Используется для футеровки мартеновских печей.

Цементы. Обычный (портланд) цемент (зеленовато-серый порошок) получают при обжиге смеси каолинита (глины)  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3$  с известняком  $\text{CaCO}_3$ . Образующиеся силикаты кальция и алюминия, алюмосиликаты и ферраты (III) кальция при замешивании с водой твердеют и превращаются в камень. Цемент используется при строительстве. Смесь цемента с гравием – бетон.

#### Карбид кремния SiC.

Карборунд, образуется при взаимодействии диоксида кремния с углеродом в электрической печи:

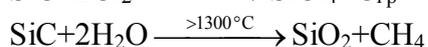
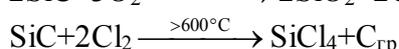
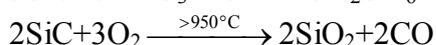


Физические свойства: SiC чистый – бесцветные кристаллы, технический – зеленого, синего или черного цвета, по твердости ( $\text{OT}=9.5-9.75$ ) уступает лишь алмазу и карбиду бора  $\text{B}_4\text{C}$ , термостоек ( $T_{\text{пл}} 2800^\circ\text{C}$  с разложением), химически очень устойчив.

#### Химические свойства:

**СУ:**  $\text{SiC} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , S,  $\text{F}_2$ , сильные кислоты,  $\text{HNO}_3 + \text{HF} \neq \text{>}$ .

Разлагается лишь при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей, концентрированными смесями  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , взаимодействует с кислородом, хлором при высоких температурах:



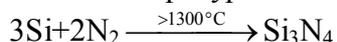
Известны две модификации SiC – кубическая типа алмаза и гексагональная слоистой структуры.

Применение. 1. В электронике в качестве термостойкого полупроводника ( $\Delta E = (1,5-3,5)\text{В}$ ).

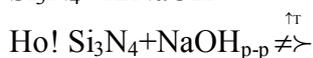
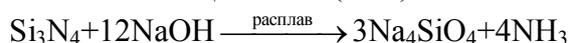
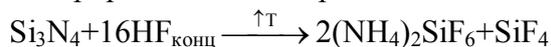
- Абразивный материал для шлифования и обработки металлов и сплавов.
- Огнеупорный материал → изготовление химической и металлургической аппаратуры.
- В качестве сопротивлений (нагревателей) в электрических печах (силитовые стержни).
- В качестве основы сверхпрочного термостойкого волокна.
- Гексагональная модификация в качестве высокотемпературной смазки.

### Нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

1. Образуется при взаимодействии элементов или тетрахлоорида кремния с аммиаком при высокой температуре:



2. Свойства: Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – белый порошок (бесцветные кристаллы), термостоек (T<sub>пл</sub> ~ 1900°C с разложением) и химически инертное соединение (медленно реагирует с горячей концентрированной HF и расплавами щелочей):



3. Используют Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в качестве полупроводника, химически стойкого огнеупорного материала и в качестве компонента коррозионноустойчивых тугоплавких сплавов.

### Ультрамарин.

Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (синька!) – порошок голубого цвета, но может быть и других цветов в зависимости от содержания ионов металлов вместо Na<sup>+</sup>.

Получение: каолин + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + S  $\xrightarrow{\text{прокаливание с ограничением воздуха}}$  зеленый УМ  $\xrightarrow{\uparrow T}$  синий УМ. УМ используется в качестве краски и для отбеливания тканей.

### Кремнийорганические соединения.

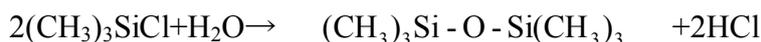
Соединения, имеющие связи кремний – углерод.

Известны различные производные силана SiH<sub>4</sub>: SiH<sub>3</sub>Cl, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> и др.

В результате гидролиза производных силана образуются силоксаны – соединения со связями ≡ Si – O – Si ≡ :

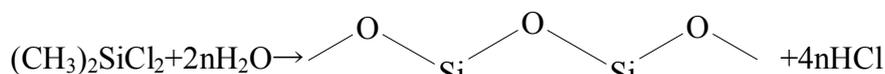
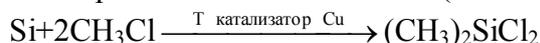


дисилоксан, бесцветный газ, аналог эфира (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O



гексаметилдисилоксан (простейший силикон)

В процессе гидролиза галогеналкилсилана, например (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> и последующей конденсации могут быть получены полиорганосиланы – высокомолекулярные кремнийорганические соединения (ВМКОС) именуемые силиконами.



[-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> – силиконы

При этом, в зависимости от алкил – (арил-) радикалов и степени конденсации, образуются различные цепочечные, циклические силиконы. Получают силиконовые масла, смолы, каучуки и твердые вещества.

Применение. Силиконы используют в качестве смазок, красок, для пропитки тканей и одежды с целью придания им огнезащитных и водоотталкивающих свойств, для изготовления сердечных клапанов и электроизоляционных материалов. Кремнийорганический каучук стоек до ~ 300°C и устойчив к бензину. Наиболее распространены силиконы с метильными радикалами.

## 5.4. ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ.

### 5.4.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

- 1871г. Д.И. Менделеев предсказал существование неизвестного элемента №32 эка-силиция и свойства нового элемента и некоторых его соединений.
- 1886г. К. Винклер (Германия) открыл новый элемент при исследовании минерала аргиродита  $4Ag_2S \cdot GeS_2$ . Свойства элемента совпали со свойствами эка-силиция. Элемент №32 был назван германием в честь родины первооткрывателя (от лат. «*Germanium*» (*Ge*) – Германия).
- Олово известно с глубокой древности. Почти за 4000 лет д.н.э., с начала бронзового века, выплавляли олово из оксида олова ( $SnO_2 + C$ ) и получали сплав олова с медью – бронзу (от персидского «*бронтпсион*» сплав). Из бронзы изготавливали орудия труда, оружие, предметы домашнего обихода и др. Лат. *Stannum* (*Sn*) – твердый, стойкий; англо-сакс. *tin*. Русское олово – происхождение не установлено.
- Свинец известен с глубокой древности. Выплавка свинца ( $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$ ;  $2PbO + C = 2Pb + CO_2$ ) и его сплавов с оловом (припой) и медью-оловом (бронза) по-видимому, были первыми металлургическими процессами, освоенными человечеством. В древнем Египте использовались монеты и медальоны из свинца, а в Древнем Риме – водопроводные трубы. В древнем Египте и Риме в качестве красок и косметических средств использовались природные соединения свинца – минералы глет  $PbO$  (красный), сурик  $(Pb_2^{II} Pb^{IV})O_4$ , галенит  $PbS$ , церуссит  $PbCO_3$  и гидроксокарбонат  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ . Лат. *Plumbum* (*Pb*) – сплав свинца с оловом, англо-сакс. *lead*, русское свинец – происхождение не установлено.

### 5.4.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

$_{32}Ge$ германий	$_{50}Sn$ олово	$_{82}Pb$ свинец
1. <u>ЭК.</u> $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
$ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$	$\begin{array}{c} s \\ \downarrow \\ p \\ \downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} s \\ \downarrow \\ p \\ \downarrow \\ d \\ \downarrow \end{array}$
$\underbrace{-IV \quad II, IV}_{с.вос.}$	$\underbrace{-IV \quad II, IV}_{с.вос.}$	$\underbrace{II, IV}_{с.ок.}$

—————→ ↑ устойчивость  $CO + II$ , инертность электронной пары  $s^2$ , ↓ устойчивость  $CO + IV$ . Степень окисления  $-IV$  реализуется в соединениях с активными металлами:  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$  и др;  $CO + II$  и  $+IV$  – гидридах  $\text{ЭН}_2$ ,  $\text{ЭН}_4$  и др, оксидах  $\text{ЭО}$ ,  $\text{ЭО}_2$ , сульфидах  $\text{ЭС}$  ( $Ge - Pb$ )  $\text{ЭС}_2$  ( $Ge, Sn$ ), галогенидах и др. солях ( $\text{ЭГ}_2$ ,  $\text{ЭГ}_4$ ,  $SnSO_4$ ,  $Sn(NO_3)_4$  и др.). Соединения  $Ge(II)$  и  $Sn(II)$  – сильные восстановители. Соединения  $Pb(II)$  устойчивые и восстановительными свойствами не обладают. Свинец ( $IV$ ) – сильный окислитель.

3.  $r_2$  сравнительно большие (0,123 нм  $Ge$ , 0,141 нм  $Sn$ , 0,175 нм  $Pb$ ).

$\text{ЭИ.}$  сравнительно низкие (7,88 эВ  $Ge$ , 7,34 эВ  $Sn$ , 7,42 эВ  $Pb$ ).

$\text{СЭ.}$  сравнительно низкое (1,7 эВ  $Ge$ , 1,1 эВ  $Sn$ , 1,0 эВ  $Pb$ ).

$\text{ЭО.}$  средняя ( $Ge$  2,02) и ниже среднего значения (1,72  $Sn$ , 1,55  $Pb$ ).

4.  $Ge, Sn, Pb$  – амфотерные металлы ( $Ge \rightarrow \uparrow Pb$  – металлические свойства).

$Ge$  – полупроводник, проявляет в большей степени неметаллические свойства, а свинец – металлические.

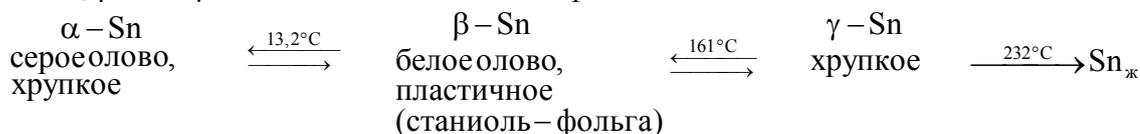
5. Образуют комплексные соединения. Наиболее характерные КЧ 4 и 6. Во фторидных комплексах  $Sn$  и  $Pb$  реализуют КЧ 8:  $(NH_4)_4[SnF_8]$  и  $K_3H[PbF_8]$ .

#### Физические свойства.

- $Ge - Pb$  – твердые вещества.  $Ge$  серебристо-серого цвета с металлическим блеском. КР типа алмаза.  $\beta$ - $Sn$  – устойчивая при СУ модификация – металл серебристо-белого цвета. КР – тетрагональная, КЧ=4+2.  $Pb$  серебристо-серый с голубоватым оттенком металл. КР – ПУК-12.

Ge – Sn – легкоплавкие металлы (особенно Sn и Pb).  $T_{пл}, ^\circ\text{C}$ : 937 Ge, 232 Sn, 327,5 Pb, относительно тяжелые (особенно Pb),  $d, \text{г/см}^3$ : 5,32 Ge, 7,31  $\beta$ -Sn, 11,35 Pb.  $\beta$ -Sn и Pb – пластичные.  $\alpha$ -Sn, Ge (особ.) и  $\gamma$ -Sn – хрупкие и относительно твердые.

2. Полиморфизм олова. Олово имеет 3 модификации:  $\alpha$ -Sn – неметаллическая модификация,  $\beta$ -Sn и  $\gamma$ -Sn – металлические модификации:



КР:	тип $C_{ан}$		КГЦ		КГЦ – тип $C_{и}$
КЧ:	4	$\downarrow \leftarrow \begin{array}{l} V_{на} \sim 25,6\% \\ \text{чума!} \end{array}$	6		12
$d, \text{г/см}^3$	5,75		7,31		6,5

При низких температурах возможен переход  $\beta$ -Sn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Sn. В связи с резким увеличением объема слитки олова и изделия из олова превращаются в порошок. Это явление получило название «оловянная чума».

В 1912г. потерпела катастрофу экспедиция Роберта Скотта к Южному полюсу из-за того, что вытекло топливо из железных сосудов, пропаянных оловом.

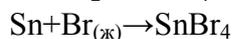
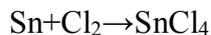
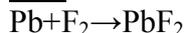
Зимой 1916г. с Дальнего Востока везли поездом партию слитков олова. В Санкт-Петербург привезли вместо слитков серый порошок.

В настоящее время для стабилизации  $\beta$ -Sn добавляют в него  $\sim 0,5\%$  Bi.

#### Химические свойства.

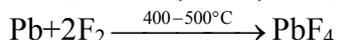
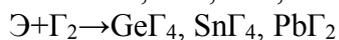
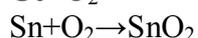
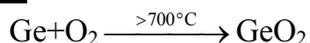
1. Химическая активность возрастает по ряду  $\text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$ .

2. **СУ:** Устойчивы на воздухе.  $\text{Э} + \text{воздух}, \text{H}_2\text{O} \neq \text{>}$ . Лишь:

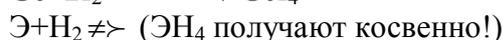
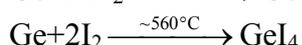
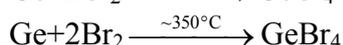
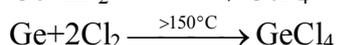
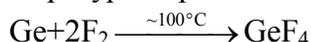


3. **Т:** При нагревании химически активные, взаимодействуют с НМ и М (легко образуют сплавы).

**НМ:** Легко окисляются кислородом, серой, галогенами:



Температура образования  $\text{ЭГ}_4$  возрастает от фтора к иоду:



**М:** Взаимодействие при нагревании с активными металлами приводит к образованию ИМС (характерны для германия) и сплавов (характерны для олова и свинца).

**Н<sub>2</sub>О:** В электрохимическом ряду напряжения германий находится правее водорода, а олово и свинец – левее.

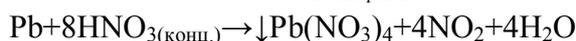
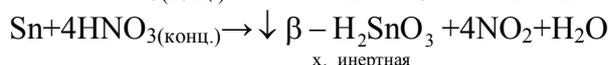
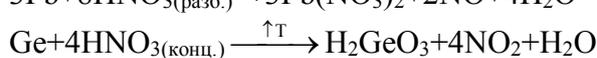
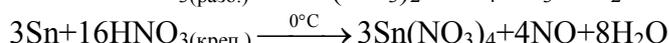
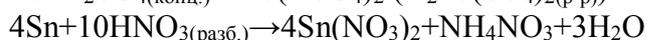
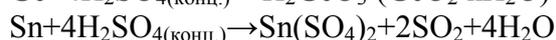
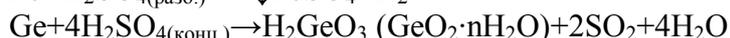
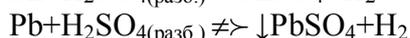
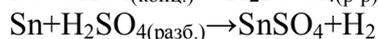
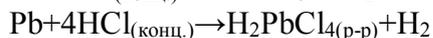
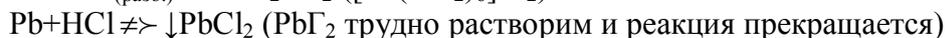
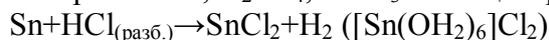
Электродные потенциалы  $\varphi_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0$ , В  $\sim 0$  Ge,  $-0,141$  Sn и  $-0,126$  Pb.

При СУ Ge – Pb инертны по отношению к воде:  $\text{Э} + \text{H}_2\text{O} \neq \text{>}$  (пленки оксидов!)

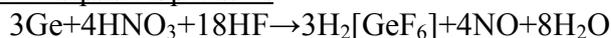
**Н<sub>n</sub>А:** Характер взаимодействия с кислотами зависит от их концентрации и природы элементов и кислот. У Ge и Sn проявляются неметаллические и металлические свойства. Pb проявляет только металлические свойства.

По отношению к разбавленным кислотам и концентрированным растворам кислот, не являющимися окислителями, германий инертен:

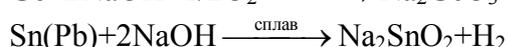
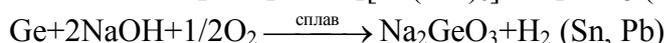
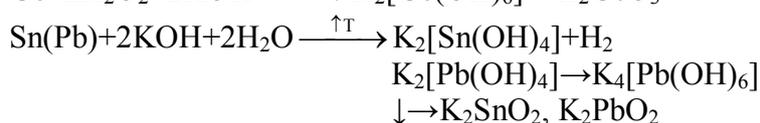
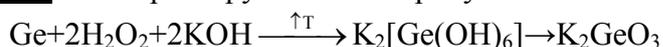
Ge + разб. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и концентрированные кислоты не окислители ≠>



Лучшие растворители:

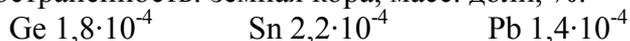


**МОН:** Ge реагирует лишь в присутствии окислителя:



Нахождение в природе.

Распространенность: земная кора, масс. доли, %:



Германий относится к рассеянным элементам, рудных скоплений не имеет. Извлекается из отходов переработки сульфидных руд Zn, Cu, Ag, из шламов сернокислотного производства и из золы от сжигания каменных углей.

Олово и свинец имеют рудные скопления.

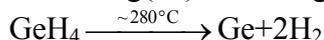
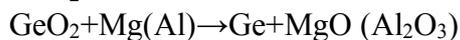
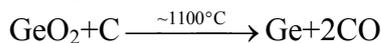
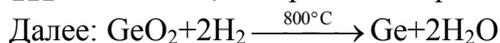
Основные минералы: Ge – GeS<sub>2</sub>·4Ag<sub>2</sub>S – аргиродит, GeS<sub>2</sub>·Cu<sub>2</sub>S·FeS(Cu<sub>2</sub>Fe[GeS<sub>4</sub>]) – германит, промышленного значения не имеет.

Sn – SnO<sub>2</sub> – касситерит (оловянный камень) – основной минерал для получения олова. SnS<sub>2</sub>·Cu<sub>2</sub>S·FeS(Cu<sub>2</sub>Fe[SnS<sub>4</sub>]) – станнин (оловянный пирит).

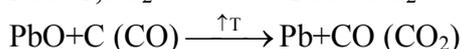
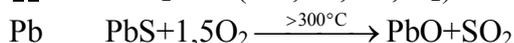
Pb – PbS – галенит (свинцовый блеск) и PbCO<sub>3</sub> – церуссит (белая свинцовая руда) – основные минералы для получения свинца. PbSO<sub>4</sub> – англезит, PbCrO<sub>4</sub> – крокоит (красная свинцовая руда), PbMoO<sub>4</sub> – вульфенит (желтая свинцовая руда), PbO – массикот (желтый) и глет (красный), Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – сурик.

### Получение.

Ge: из отходов, содержащих германий, получают  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeO}_2$  или  $\text{GeH}_4$ .



Очистка германия производится зонной плавкой.



Для рафинирования олова и свинца используют электро- и пирорафинирование, а также зонную плавку.

### Применение.

Германий – полупроводниковая промышленность,

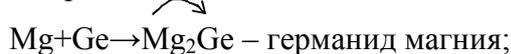
Олово – производство жести, сплавов (бронзы (Cu, Sn и др.), латуни (Cu, Zn, Sn и др.).

Свинец – химическая кислотоупорная аппаратура; электрические кабели (защитная оболочка); аккумуляторы; защита от радиации ( $\gamma$ -лучей); сплавы: подшипниковые баббиты (Pb(60%, Sn(20%), Sb(20%) и др.), типографские (Pb, Sb, Sn и др. элементы).

### 5.4.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

#### Германиды.

Соединения германия с металлами образуются при взаимодействии германия с металлами при нагревании:



Аналогично:  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  – станнид магния



—————→ ↓ хим. устойчивость и  $T_{\text{пл}}$

Германиды подобны силицидам. Германиды активных металлов химически активные вещества, реагируют с кислородом воздуха, водой, кислотами. Германиды переходных металлов более стойкие, имеют высокие температуры плавления ( $\text{Zn}_5\text{Ge}_3$  2330°C,  $\text{Hf}_5\text{Ge}_3$  2200°C,  $\text{Th}_3\text{Ge}_2$  2000°C). Большинство имеет металлическую проводимость. Германиды магния и щелочноземельных металлов – полупроводники.  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  применяют в качестве упрочнителя алюминиевых сплавов,  $\text{MnAlGe}$  – в качестве магнита.

$\text{Cu}_3\text{Ge}$  – химически стойкое вещество.

#### Соединения с водородом.

$\text{Э} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{ЭH}_4$  – получают косвенно.

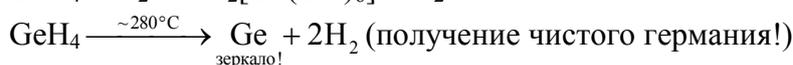
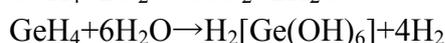
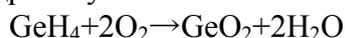


$\text{GeH}_4$	$\text{SnH}_4$	$\text{PbH}_4$	– бесцветные газы, легко разлагаются, яд!
<small>моногерман</small>	<small>моностаннан</small>	<small>монопломбан</small>	<small>по ИК спектрам</small>

—————→ ↓ уст – ть, ↑ восст. способность

$\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$  – подобны силанам, но менее устойчивы. Известны  $(\text{GeH}_2)_n$  – желтый порошок и  $(\text{GeH})_n$  – темно-коричневый порошок – неустойчивые.

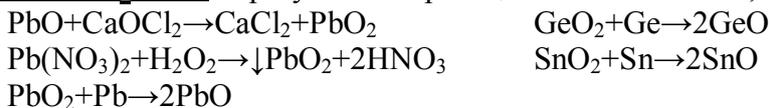
$\text{ЭH}_4$  – бесцветные газы, химически активные, легко разлагаются, окисляются и гидролизуются:



**Соединения с кислородом.**

Известны оксиды, гидроксиды, оксо- и гидроксо соединения элементов (II) и (IV).

**Оксиды ЭО<sub>2</sub> и ЭО** образуются по реакциям: Э+О<sub>2</sub>→GeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, PbO;



ЭО <sub>2</sub> :	GeO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>
Цвет		белый	черно-коричневый
T <sub>пл</sub> , °C	1115	1625	290(разл.)
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-230	-138	-65

п. н.р. H<sub>2</sub>O, т. р. к. и щ., амф. (к.>о.)

—————→ ↓к. св-ва и уст-ть, ↑ок. св-ва (PbO<sub>2</sub> – с. ок-ль)

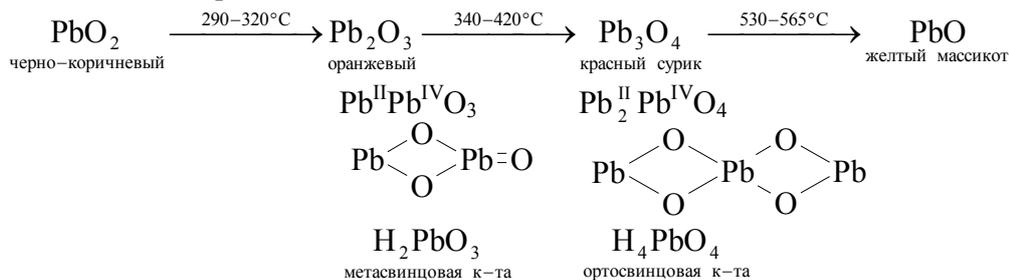
ЭО:	GeO	SnO	α-PbO	β-PbO
Цвет		черный	красный	желтый
T <sub>пл</sub> , °C	~500(разл.)	~650(субл.)	глет	массикот
	п.н.р. H <sub>2</sub> O (Ge, Sn), т.р. щ., амф. (к.>о. GeO, о.>к. PbO)			

—————→ ↓вос. св-ва и устойчивость, ↑осн. св-ва

Ge, Sn+H<sub>2</sub>O ≠>,

PbO+H<sub>2</sub>O→Pb(OH)<sub>2</sub> – медленно!

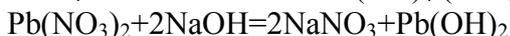
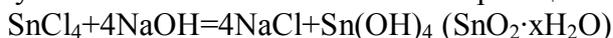
При нагревании PbO<sub>2</sub> происходит образование мета- и ортооксоплюмбатов(IV) свинца(II): Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>O<sub>3</sub> и Pb<sup>II</sup>Pb<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>.



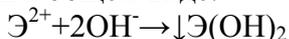
**Применение.** GeO<sub>2</sub> – специальные стекла с большими показателями преломления. SnO<sub>2</sub> – эмали, глазури. PbO<sub>2</sub> – спички, аккумуляторы, в качестве сильного окислителя. PbO – стекла (хрусталь), замазки (+глицерин). Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, PbO – краски, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – спички.

**Гидроксиды Э(OH)<sub>4</sub> и Э(OH)<sub>2</sub>.**

Получают косвенно в соответствии с реакциями:



Или в общем виде:



Э(OH)<sub>2</sub>, Э(OH)<sub>4</sub> (ЭO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) – студенистые аморфные осадки, п.н.р. H<sub>2</sub>O (искл. GeO<sub>2</sub>), все амфотерные.

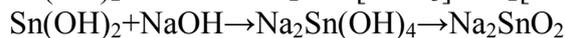
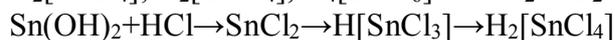
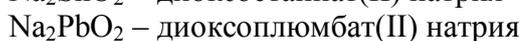
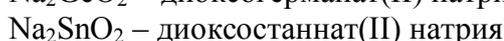
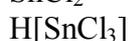
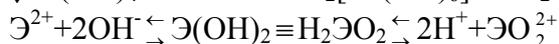
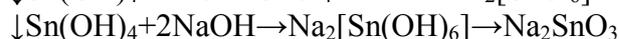
ортоформа	H <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> ≡ Ge(OH) <sub>4</sub>	Sn(OH) <sub>4</sub>	Pb(OH) <sub>4</sub> (PbO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O)
метаформа	H <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	α-H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	
цвет	белый	белый	черно-коричневый
растворимость	р. H <sub>2</sub> O	п.н.р. H <sub>2</sub> O	п.н.р. H <sub>2</sub> O

—————→ ↑основные и окислительные свойства

сл. к. > о.		к. > о.	оч. сл. к.>о.
K <sub>1</sub> =10 <sup>-9</sup>		K <sub>1</sub> =4·10 <sup>-10</sup>	
K <sub>2</sub> =10 <sup>-13</sup>			
сильнее H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			

	слабый окислитель	слабый окислитель	сильный окислитель
	Ge(OH) <sub>2</sub>	Sn(OH) <sub>2</sub>	Pb(OH) <sub>2</sub>
цвет	белый	белый	белый
	→ ↓восстановит. и ↑основн. свойства, ↓раствор. в щелочах		
	СИЛЬН. ВОС-ЛЬ	СИЛЬН. ВОС-ЛЬ	
	сл. к. > о.	о. > к.	о. > к.
			K <sub>1(0)</sub> =1·10 <sup>-3</sup>
			K <sub>1(к)</sub> =1·10 <sup>-11</sup>

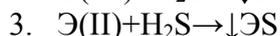
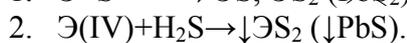
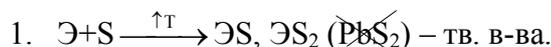
**Амфотерность:**



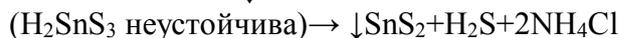
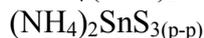
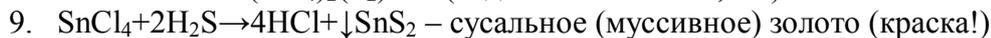
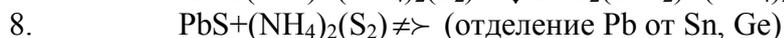
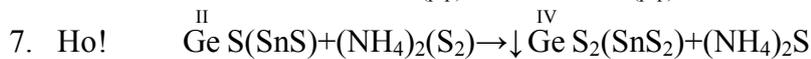
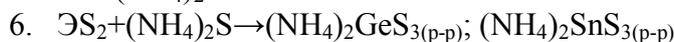
**Применение.** Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>] – протрава тканей, утяжеление шелка.

**Соединения с серой.**

Сульфиды германия, олова и свинца могут быть получены при взаимодействии элементов при нагревании и при действии сероводорода (сульфида аммония или натрия) на растворы солей:



	GeS <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	GeS	SnS	PbS
4. цвет	белый	золотисто – желтый	черный	бурый	черный
	м.р. H <sub>2</sub> O, гидролиз!		разб. кислотах		
	реагирует с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S		не реагирует с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S		

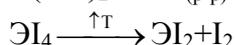
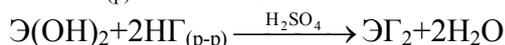
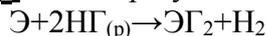


10. PbS, PbSe, PbTe – полупроводники (КР тип NaCl), используют в качестве фотоэлементов для ИК области.

11. **В природе:** CuFeSnS<sub>4</sub> – станнит (оловянный колчедан).

### Соединения с галогенами.

ЭГ<sub>2</sub>. 1. Образуются в соответствии с реакциями:

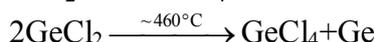
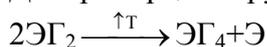


2. ЭГ<sub>2</sub> известны все, твердые вещества, более устойчивые, чем ЭГ<sub>4</sub>, типичные соли.

3. Легко гидролизуются (Э(ОН)<sub>2</sub> – слабые!): ЭГ<sub>2</sub> + НОН → Э(ОН)<sub>2</sub> + 2НГ.

По ряду Pb → Sn → Ge усиливается гидролиз.

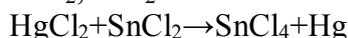
4. Диспропорционируют при нагревании:



5. Легко окисляются на воздухе:

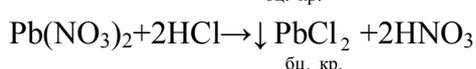
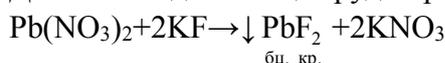


6. GeГ<sub>2</sub>, SnГ<sub>2</sub> – сильные восстановители.



PbГ<sub>2</sub> – устойчивые и восстановительными свойствами не обладают.

7. Дигалогениды свинца трудно растворимы в воде:



PbBr<sub>2</sub> – бц. кр., PbI<sub>2</sub> – желт. кр.

8. Образуют комплексные соединения:



Известны MSnГ<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>, MPbГ<sub>3</sub>, M<sub>2</sub>PbГ<sub>4</sub>, M<sub>4</sub>PbГ<sub>6</sub> и др.

ЭГ<sub>4</sub>. 1. Образуются из элементов: Э + Г<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\uparrow T}$  ЭГ<sub>4</sub>

2. Известны все, кроме PbBr<sub>4</sub> и PbI<sub>4</sub>.

GeF <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	GeBr <sub>4</sub>	GeI <sub>4</sub>
бц. г.	бц. ж.	бц. ж.	красн. тв. в-во
SnF <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	SnBr <sub>4</sub>	SnI <sub>4</sub>
бц. тв. в-во	бц. ж.	бц. ж.	желт.-коричн. тв.
PbF <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub>		
бц. тв. в-во	желт. ж.		

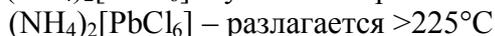
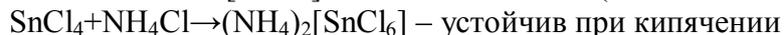
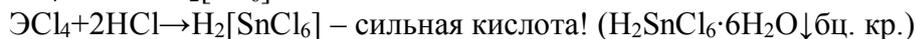
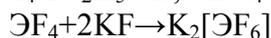
3. ЭГ<sub>4</sub> – ковалентные соединения, напоминают галогениды кремния и углерода.

ЭCl<sub>4</sub> – жидкости как и CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, только SnF<sub>4</sub> и PbF<sub>4</sub> напоминают соли.

4. Все легко гидролизуются (ЭO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O – слабые кислоты!):



5. Координационная ненасыщенность элементов Ge – Pb в ЭГ<sub>4</sub> обуславливает склонность к повышению КЧ до 6-8 и образованию комплексных соединений. Например: SnCl<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, SnCl<sub>4</sub>·PCl<sub>5</sub> и др.



Известны M<sub>2</sub>ЭF<sub>6</sub>, M<sub>2</sub>[ЭCl<sub>6</sub>], M<sub>2</sub>[PbГ<sub>6</sub>] (Г=F – I), (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[SnF<sub>8</sub>], K<sub>3</sub>H[PbF<sub>8</sub>], Pb[SiF<sub>6</sub>] и др.

### Применение галогенидов.

1. Наибольшее применение находят хлориды олова: SnCl<sub>2</sub> – в качестве восстановителя; SnCl<sub>4</sub> – в качестве протравы тканей, для утяжеления шелка, в катализе (SnCl<sub>4</sub>·nR) и как растворитель I<sub>2</sub>, P, S и др.

2.  $K_3H[PbF_8] \xrightarrow{>250^\circ C} PbF_2 + 3KF + HF + F_2$  – для получения фтора.
3.  $Pb[SiF_6]$  – для электрохимического рафинирования свинца.
4.  $SnCl_4, PbCl_4$  – в качестве окислителей.
5.  $GeCl_4, GeI_4$  – при получении германия.
6.  $(NH_4)_2[SnCl_6]$  и  $(NH_4)_2[PbCl_6]$  – в текстильной промышленности в качестве протравы тканей.

### **Соединения свинца(II).**

1. Растворимы в воде:  $Pb(NO_3)_2, Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  – свинцовый сахар (медицина - примочки; пропитка тканей, бумаги – повышение огнестойкости),  $Pb(HCO_3)_2$ .

2. Трудно растворимы в воде:  $Pb\Gamma_2$  ( $\Gamma = F - I$ ),  $PbCO_3, PbSO_4, PbCrO_4, Pb_3(PO_4)_2$  и др.

2.1.  $Pb(NO_3)_2 + K\Gamma \rightarrow \downarrow Pb\Gamma_2 + 2KNO_3$

2.2. Краски:  $PbCO_3$  – церуссит, белого цвета;

$PbSO_4$  – англезит, белого цвета;

$PbCrO_4$  – крокоит, желтого цвета, свинцовый крон;

$PbMoO_4$  – вульфенит, желтого цвета;

$2Pb(CO)_3 \cdot Pb(OH)_2$  – гидроцеруссит, белого цвета;

$Pb_3(PO_4)_2$  – белого цвета.

3. Растворимость солей  $Pb(II)$ :

$NO_3^-, CH_3COO^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, F^-, I^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, CrO_4^{2-}$

$34g/100gH_2O \xrightarrow{\hspace{10em}} \downarrow 5 \cdot 10^{-6}$

### **Окислительно-восстановительные свойства.**

1. Соединения  $Ge(II), Sn(II)$  – восстановители:

1.1.  $SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$  ( $\rightarrow \downarrow Hg!$ )

1.2.  $3Na_2SnO_2 + 2Bi(OH)_3 = 3Na_2SnO_3 + \downarrow 2Bi + 3H_2O$

1.3.  $3K_2[Sn(OH)_4] + 2BiCl_3 + 6KOH = 3K_2[Sn(OH)_6] + 2Bi + 6KCl$

1.4.  $GeCl_2 + 2HNO_{3(конц.)} \xrightarrow{\uparrow T} GeO_2 \downarrow + 2NO_2 \uparrow + 2HCl$

2.  $Pb(IV)$  ( $PbO_2$  и др.) – с. окислитель

2.1.  $2MnSO_4 + 5PbO_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$

2.2.  $4HCl + PbO_2 \xrightarrow{\uparrow T} \downarrow PbCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$

2.3.  $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3PbO_2 + 4NaOH_{(конц.)} = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2[Pb(OH)_4] + 2H_2O$

3.  $Pb(II) + с. ок. \rightarrow Pb(IV)$  – только!

3.1.  $Pb(CH_3COO)_2 + Ca(Cl)OCl + H_2O \rightarrow \downarrow PbO_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOH$

3.2.  $Pb(NO_3)_2 + Cl_2 + 4NaOH \xrightarrow{\uparrow T} \downarrow PbO_2 + 2NaCl + 2NaNO_3 + 2H_2O$ .

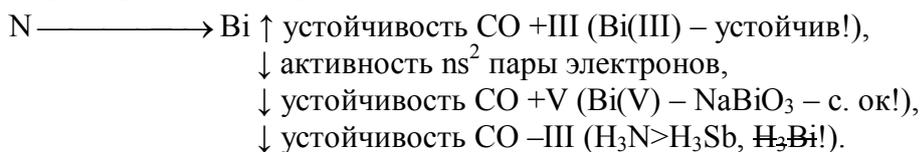
## Глава 6. ЭЛЕМЕНТЫ VA ГРУППЫ.

${}^7\text{N}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{33}\text{As}$	${}^{51}\text{Sb}$	${}^{83}\text{Bi}$
Азот	Фосфор	Мышьяк	Сурьма	Висмут

### 6.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. ЭК.  $2s^2 2p^3$  (N),  $ns^2 np^3 nd^0$  (P – Bi). У азота максимальное КЧ=4 ( $1s+3p$  АО!) и  $2s^2 2p^3 \neq 2s^1 2p^3 3s^1$ : энергия возбуждения большая. Для P – Bi (есть d АО!) возможно возбуждение s электрона на d уровень и возможно образование соединений типа  $\text{PCl}_5$  ( $\text{NCl}_5$  нет!) и КЧ могут быть больше 4.

2. Характерно многообразие СО от –III до +V (особ. для N),



3. Большая роль  $\pi$  связей у азота. Для P – Bi характерны  $\sigma$  связи. По физическим и химическим свойствам азот отличен от P – Bi.

$\text{N}_2$  – газ, связи ( $\sigma + 2\pi$ ) прочные, химически инертен, самые низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$ .

$\text{P}_4$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{Sb}_4$  – твердые вещества, химически активные, только  $\sigma$  связи.

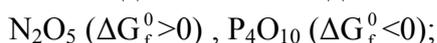
4. Наблюдается переход от неметаллов (N, P – малые  $r_3$ , большие ЭИ, ЭО) к металлам (Bi – большой радиус, сравнительно низкие ЭИ и ЭО). As и Sb имеют неметаллические и металлические модификации.



5. Характерно образование нескольких модификаций (P – Bi). Фосфор: белый, красный, фиолетовый, черный; висмут – 5 модификаций.

6. Для азота характерно многообразие соединений с водородом:  $\text{H}_3\overset{-III}{\text{N}}$ ,  $\text{H}_4\overset{-II}{\text{N}}_2$ ,  $\overset{-I}{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$ ,  $\overset{-III,+V}{\text{N}}\text{H}_3$ . Устойчивость  $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \downarrow \text{H}_3\text{Bi}$ ;  $\uparrow$  восстановительная активность.

7. Многообразие соединений с кислородом (особ. N, P, Sb) и большая разница в свойствах однотипных соединений:



$\text{HNO}_2$  и  $\text{H}_2[\text{PO}_3\text{H}]$  – кислоты,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  – основание.

$\text{HNO}_3$  – сильная кислота, сильный окислитель, легко разлагается

$\text{H}_3\text{PO}_4$  – кислота средней силы, не является окислителем, устойчива.

8. Характерны восстановительные свойства ( $\text{Э} \rightarrow \text{Э(I)} - \text{Э(V)}$ ) при взаимодействии с O, S, Г и др. НМ. Окислительные свойства (особ. N, P) проявляются при взаимодействии с М и НМ ( $\text{Э} \rightarrow \text{Э(-I)} - \text{Э(-III)}$ ).

9. Для As, Sb, Bi характерны практически нерастворимые в воде и кислотах сульфиды:  $\text{Э}_2\text{S}_3$  и  $\text{Э}_2\text{S}_5$  (As, Sb) и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

10. N, P – биологически активные элементы. Входят в состав аминокислот, нуклеиновых кислот, белков; фосфаты – основа скелета.

Но!  $\text{P}_4$  и соединения As, Sb, Bi (особ. As(III),  $\text{H}_3\text{As}$  и  $\text{H}_3\text{P}$ ) – токсичные вещества!

11. Имеют широкое практическое применение:

Азот – создание инертной атмосферы и криогенная техника, производство  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{HNO}_3$ , нитратов, нитридов.

Фосфор – производство удобрений, моющих средств, кормовых фосфатов, препаратов для медицины, пищевой промышленности, для синтеза инсектофунгицидов, фосфорорганических соединений. Красный фосфор используют в спичечном производстве.

Мышьяк – полупроводники, сплавы, пестициды, стекла, пропитка древесины.

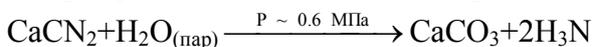
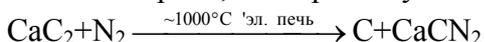
Сурьма – сплавы, аккумуляторы, подшипники.

Висмут – сплавы, электроника, катализаторы, лекарственные и косметические средства, красители.

## 6.2. АЗОТ $_7\text{N}$ .

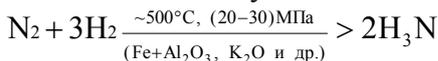
### 6.2.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

- 1770г. Карл Шееле (Швеция) открыл в «сгоревшем воздухе» инертный газ (азот), но не сообщил об этом.
- 1772г. Генри Кавендиш (Англия) и Джозеф Пристли (Англия) сообщили об открытии в составе воздуха удушающего газа не пригодного для дыхания.
- Приоритет открытия азота принадлежит Даниелю Резерфорду (Англия), который в 1772г. выделил из воздуха инертный газ и описал его некоторые свойства.
- 1775г. Антуан Лоран Лавуазье (Франция) установил элементарность инертного газа, выделенного из воздуха, и предложил название «азот» - безжизненный, от греческого «азотикос» (*a* – отрицание, *зоe* – жизнь). Название «азот» используется только в России и во Франции. Латинское «*Nitrogenium*» - рождающий селитру, (от греч. *нитрон* – селитра и *генес* – род).
- 1895г. А Франк, Н. Каро получили  $\text{H}_3\text{N}$  из цианамиды  $\text{Ca}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ :



- 1913г. Фриц Габер (Германия) разработал синтез  $\text{H}_3\text{N}$  из  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . и в 1918г. получил Нобелевскую премию.

- 1931г. К. Бош получил Нобелевскую премию за синтез  $\text{H}_3\text{N}$  при высоких давлениях:

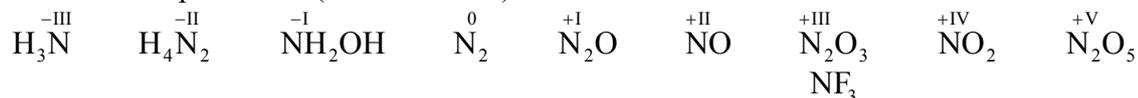


### 6.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

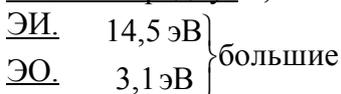
- ЭК.  $[\text{He}]2s^22p^3 \neq 2s^12p^33s^1$
- Гибридизации:

$\begin{array}{ c } \hline s \\ \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline p \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array}$	Тип	КЧ	структура	примеры
$\begin{array}{ c } \hline \leftarrow \longrightarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \downarrow \\ \hline \end{array}$	sp	2	линейная	$\text{N}_2\text{O}$ , $\text{N} \equiv \text{N} = \text{O}$
$\begin{array}{ c } \hline \leftarrow \longrightarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \downarrow \\ \hline \end{array}$	sp <sup>2</sup>	3	треугольник	$\text{NO}_3^-$
$\begin{array}{ c } \hline \leftarrow \longrightarrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c } \hline \downarrow \\ \hline \end{array}$	sp <sup>3</sup>	4	тетраэдр	$\text{NH}_4^+$

- Максимальное КЧ=4 (три ковалентные химические связи обменного типа + одна донорно-акцепторного типа) Нет  $\text{NCl}_5$ ;  $\text{N}^+$  образует 4 КХС по обменному механизму.
- Многообразие СО (от –III до +V):



- Атомный радиус 0,07 нм – очень малый.

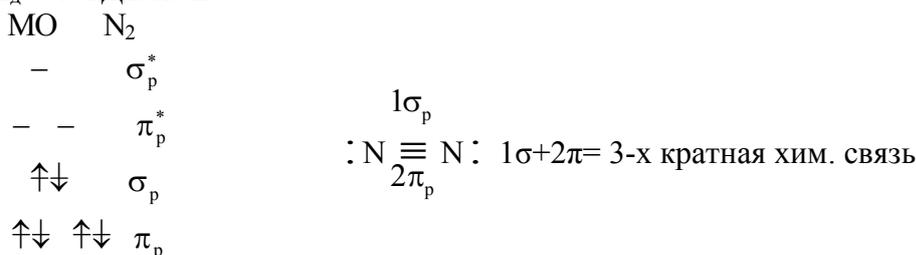


- Азот – неметалл.

#### Физические свойства.

- В свободном виде образует молекулы  $\text{N}_2$ .
- $\text{N}_2$  – бесцветный газ малорастворимый в воде (~2,3 V/100 V  $\text{H}_2\text{O}$  при 0°C); легче воздуха,  $d=1,256 < d \text{ воздух} = 1,293 \text{ г/л}$ .

3. N<sub>2</sub> – прочная, E<sub>д</sub>=940 кДж/моль.



4. Прочность и малая деформируемость N<sub>2</sub> обуславливают: неполярность N<sub>2</sub>, слабые химические связи N<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, низкие T<sub>пл</sub>= -210°C и T<sub>к</sub>= -196°C – самые низкие в группе VA, высокую E<sub>a</sub>.

Химические свойства.

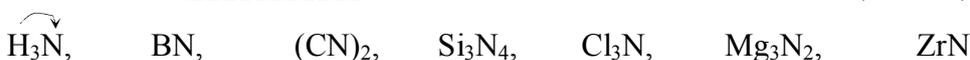
1. **СУ:** Азот инертен (большая E<sub>a</sub>!); N<sub>2</sub>+воздух, O<sub>2</sub>, Г<sub>2</sub>, НМ, М, Н<sub>2</sub>O, к., щ. ≠>

Лишь 6Li+N<sub>2</sub>=2Li<sub>3</sub>N – нитрид лития.

2. **↑Т:** (особ. + катализатор) активен, взаимодействует с НМ и М.

Но! Не горит и не поддерживает горения. Большинство химических реакций эндотермические.

2.1 Может быть окислителем с большинством НМ и М, если ЭО (НМ, М) < ЭО (N=3,1):



2.2 **Восстановителем** может быть только с кислородом и фтором (ЭО (O, F) > ЭО (N=3,1)).



3. **Атомарный азот.** N<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{эл. разряд}}$  2N – хим. акт. >> хим. акт. N<sub>2</sub>.

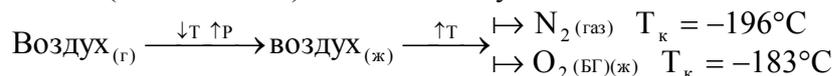
N+S, P, Hg и др. реагирует без нагревания.

Нахождение в природе. Кларк азота 25·10<sup>-4</sup>. Основная масса азота сконцентрирована в атмосфере 4·10<sup>15</sup> тонн (75,6% ее массы). В связанном виде азот встречается в нитратах калия и натрия KNO<sub>3</sub> и NaNO<sub>3</sub>, в нефти, каменном угле и в растительных и животных организмах.

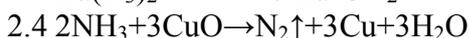
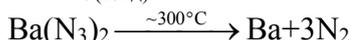
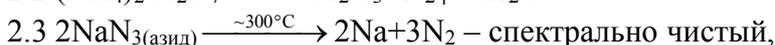
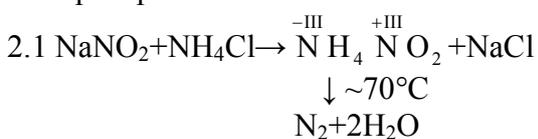
Природный азот состоит из двух стабильных изотопов: <sup>14</sup>N (99,63%) и <sup>15</sup>N (0,37%).

Получение.

1. Основным способом промышленного получения азота является фракционная перегонка (дистилляция) жидкого воздуха:



2. Лабораторные способы:



Применение.

1. Создание инертной атмосферы.

2. Жидкий азот используется для глубокого охлаждения (T<sub>к</sub> азота= -196°C!)

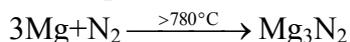
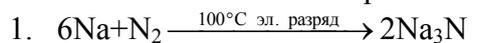
3. Для синтеза NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, нитратов MnO<sub>3</sub>, азидов, гидразина и др.

4. В производстве удобрений, взрывчатых веществ, препаратов для медицины.

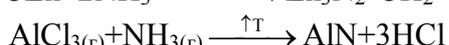
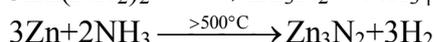
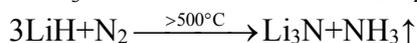
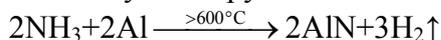
### 6.2.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

#### Нитриды.

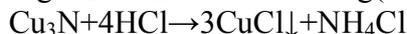
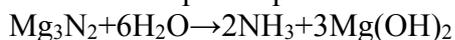
При высоких температурах (особенно при наличии катализатора) азот взаимодействует со многими элементами с образованием нитридов ЭN<sub>x</sub>:



2. Используют и другие методы:



3. Нитриды металлов IA, IIA, IIB групп – Na<sub>3</sub>N, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>N, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и др. – ионного типа, твердые вещества, химически активные, легко гидролизуются и разлагаются разбавленными растворами кислот:



4. Нитриды sp – неметаллов (B, Si, P и др.) и металлов (Al, Ga, In, Ge и др.) – AlN, BN, GaN, InN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub> и др. – ковалентного типа, иногда нестехиометрического состава, имеют высокие T<sub>пл</sub>, химически устойчивые, используют в качестве термостойких материалов для футеровки металлургических печей, изготовления тиглей для выплавки металлов, сопел газовых турбин, различных конструкций в космической технике, в атомной энергетике и других областях.

Нитрид бора (α-BN кубический) широко используется для обработки сталей, а β-BN – графитоподобный – в качестве сухой смазки и для защиты от ядерного излучения.

Среди нитридов sp неметаллов встречаются и химически неустойчивые соединения. Например, S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> при нагревании распадается со взрывом.

GaN, InN применяют в качестве полупроводниковых материалов.

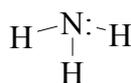
5. Нитриды переходных металлов: TiN, ZrN, VN, V<sub>3</sub>N, NbN, Nb<sub>2</sub>N, TaN, Ta<sub>2</sub>N, CrN, Mo<sub>2</sub>N и др. относятся к фазам внедрения нестехиометрического состава, часто с широкой областью гомогенности, металлоподобные, химически устойчивые, жаропрочные, твердые вещества. Находят широкое применение в производстве композиционных материалов, в качестве упрочнителей металлической матрицы.

В машиностроении используют азотирование поверхности металлов – получение нитридного покрытия, обладающего высокой твердостью, износостойкостью, коррозионной устойчивостью.

#### Соединения азота с водородом.

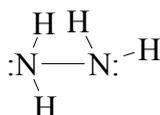
##### Общая характеристика.

1. Характерно многообразие соединений:



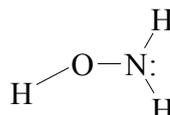
нитрид водорода,  
аммиак

бц. г.



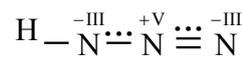
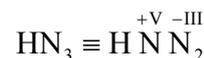
пернитрид водорода,  
диамид водорода,  
гидразин

бц. ж.



гидроксиламин

бц. кр.



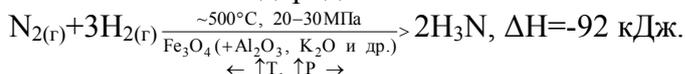
динитридонитрат(V)  
водорода,  
азид водорода,  
азотистоводородная  
кислота

бц. ж.

2. Восстановители ( $\rightarrow N_2 \uparrow$ ),  $HNN_2$  – сильный окислитель ( $\rightarrow N_2 + H_3N$ ).
3. При нагревании разлагаются с образованием  $N_2$  и  $H_2$ .
4. Химически активны, легко окисляются, легко соединяются с кислородом ( $\rightarrow N_2 + H_2O$ ).
5. Характерны реакции замещения водорода.
6.  $H_3N$ ,  $H_4N_2$  – полярные растворители.
7. Доноры электронов, лиганды в комплексных соединениях.

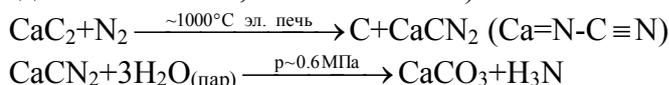
### Аммиак $H_3N$ .

1. Получение. 1.1. Основной промышленный метод получения аммиака – синтез аммиака из азота и водорода:

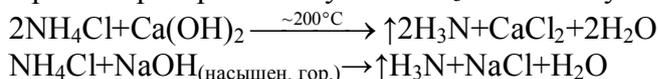


Для ускорения процесса и повышения выхода продукта реакции используют катализаторы, высокие давления (15-100 МПа) и температуры ( $\sim 400-500^\circ\text{C}$ ).

1.2 Цианамидный метод был первым промышленным методом получения аммиака (предложен в 1895г., освоен в 1904г.):

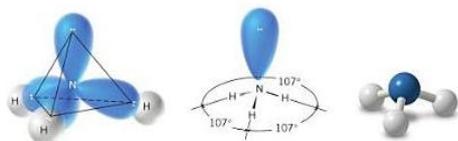


1.3 При лабораторном получении  $H_3N$  используют соли аммония:



2. Физические свойства. 2.1  $H_3N$  – бесцветный газ с резким запахом, ядовит, хорошо растворим в воде ( $\sim 1200 \text{V}/1 \text{VH}_2\text{O}$ ). Легче воздуха ( $d_r = 0,77 \text{ г/л} < d_{\text{возд.}} = 1,29 \text{ г/л}$ ),  $T_{\text{пл}} = -78^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = -33^\circ\text{C}$  (благодаря сильным водородным связям на  $55^\circ\text{C} > T_{\text{к}} \text{PH}_3 = -88^\circ\text{C}$ ).

2.2 Молекула  $H_3N$  – пирамидальная, полярная:  $N-H = 0,101 \text{ нм}$ ,

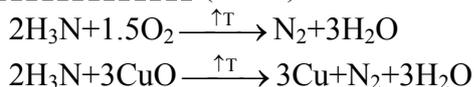


$$\mu \sim 0,5 \cdot 10^{-29} \text{ Кл}\cdot\text{м} (1,46 \text{ D}), \angle \text{HNH} = 108,2^\circ.$$

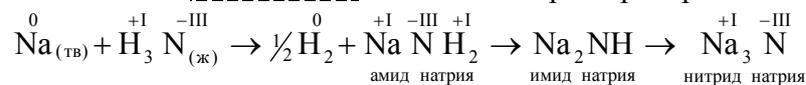
Структура  $H_3N$  определяется  $sp^3$  гибридизацией АО азота с учетом электронной пары атома азота (четвертая вершина тетраэдра!)

3. Химические свойства.

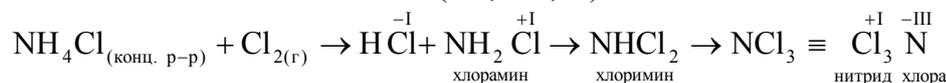
Аммиак химически активен, легко окисляется (горит в кислороде), является восстановителем ( $\rightarrow N_2$ ):



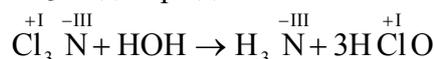
Но! Может быть окислителем за счет  $H^+$ . Характерны реакции замещения водорода на М и Г:



Возможно замещение  $H^+$  на  $G^+$  ( $Cl^+$ ,  $Br^+$ ,  $I^+$ ):

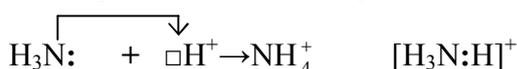


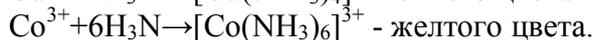
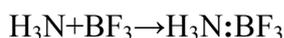
Но!  $\text{NF}_3$  – фторид азота(III), т.к. у фтора максимальная ЭО! Продукты гидролиза  $\text{Cl}_3\text{N}$  и  $\text{NF}_3$  подтверждают их химическую природу!



Галогензамещенные соединения очень неустойчивы ( $I_3N$  взрывается от трения!)

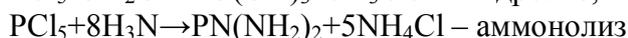
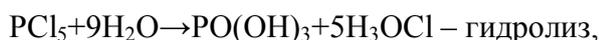
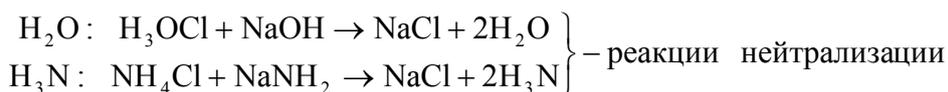
$H_3N$ : – донор, легко образует д.-а. связи с акцепторами электронов. Характерны реакции присоединения и образования комплексных соединений ( $H_3N$  – лиганд!).





$\text{H}_3\text{N}_{(\text{ж})}$  – полярный растворитель как вода. Хорошо растворяются в жидком аммиаке щелочные и щелочноземельные металлы, фосфор, сера, иод, галогениды, нитраты щелочных металлов и аммония и другие соли.

Собственная ионизация аммиака значительно меньше ионизации воды:



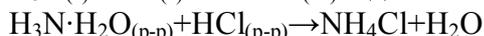
Раствор  $\text{H}_3\text{N}$  в воде – основание:



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{p-p})}]} = 1.81 \cdot 10^{-5}$$

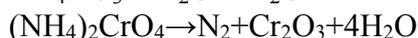
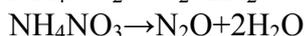
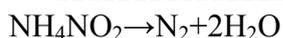
При низких температурах выделены гидраты аммиака:  $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = -77^\circ\text{C}$ ),  $\text{H}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{пл}} = -97^\circ\text{C}$ ). В структуре гидратов нет структурных элементов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Следовательно, как химическое соединение  $\text{NH}_4\text{OH}$  не существует.

Соли аммония легко образуются при взаимодействии аммиака или его водных растворов с кислотами:

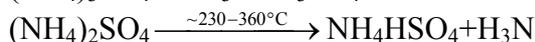
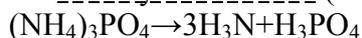


Особенность солей аммония – легкость разложения при нагревании. Характер разложения зависит от природы кислоты.

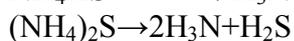
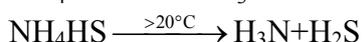
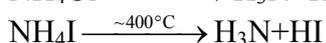
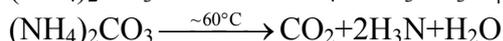
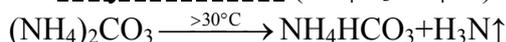
3.7.1 Кислота окислитель (анионы окисляют  $\text{NH}_4^+$  до  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ):



3.7.2 Нелетучая кислота ( $\rightarrow$  к.  $\uparrow$   $\text{H}_3\text{N}$ ):



3.7.3 Летучая кислота ( $\rightarrow$   $\uparrow$   $\text{H}_3\text{N}$  +  $\uparrow$  к.)

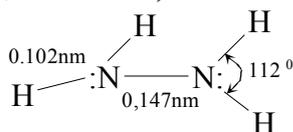


Гидразин  $\text{H}_4\text{N}_2$  (диамид пернитрида водорода)

1. Образуется при окислении аммиака:

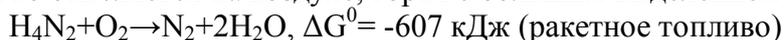


2. Молекула  $\text{H}_4\text{N}_2$  полярна ( $\mu=0.62 \cdot 10^{-29}$  Кл·м), имеет неплоскую изогнутую форму, является донором электронов, может образовывать д.-а. химические связи с протонами воды и кислот, и быть лигандом в комплексных соединениях.

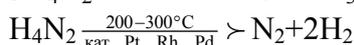


3.  $\text{H}_4\text{N}_2$  – бесцветная жидкость, с  $\text{H}_2\text{O}$ , спиртом смешивается в любых соотношениях, сильный восстановитель ( $\rightarrow \text{N}_2!$ ), взрывчатое вещество, хороший ионизирующий растворитель (Н – связи!).

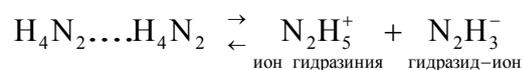
Легко окисляется на воздухе, горит с большим выделением тепла:



$\text{H}_4\text{N}_2$  – менее устойчив, чем аммиак и легко разлагается при нагревании:



4. Собственная ионизация  $\text{H}_4\text{N}_2$  незначительна. Ионное произведение  $K_s = 2 \cdot 10^{-25}$ .



$$K_s = [\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{N}_2\text{H}_3^-] = 2 \cdot 10^{-25} \quad (-33.4^\circ\text{C})$$

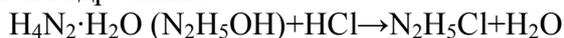
Известны производные гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6\cdot\text{Cl}_2$  и гидразид-иона –  $\text{NaN}_3\text{N}_2$  – гидразид натрия.

5. В водном растворе  $\text{H}_4\text{N}_2$  образует гидраты  $\text{H}_4\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_4\text{N}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которые ведут себя как слабые основания катионов гидразиния (1)  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  и гидразиния (2)  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ :

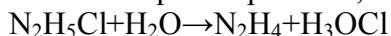


При образовании ионов гидразиния возникают д.-а. химические связи между  $\text{H}_4\text{N}_2$  и  $\text{H}^+$  воды за счет 2s пары электронов азота и свободной 1s АО  $\text{H}^+$ .

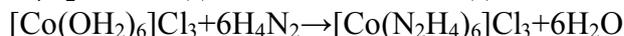
6. Гидразин и его гидраты взаимодействуют с кислотами как основания с образованием солей гидразиния:



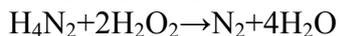
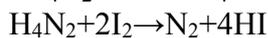
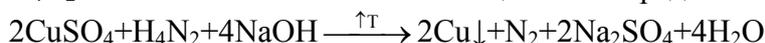
Соли гидразиния  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$  ( $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и др. – твердые вещества, подобны солям аммония. Большинство хорошо растворимы в воде и малорастворимы в органических растворителях, легко гидролизуются:



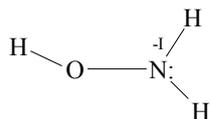
7.  $\text{H}_4\text{N}_2$  – лиганд в комплексных соединениях переходных элементов:



8.  $\text{H}_4\text{N}_2$  – сильный восстановитель в щелочной среде:

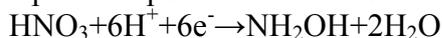


Гидроксиламин  $\text{NH}_2\text{OH}$

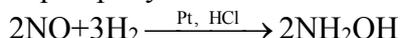


образуется:

1. При электролитическом восстановлении  $\text{HNO}_3$  на ртутном катоде:



Или при пропускании смеси  $\text{NO}$  и  $\text{H}_2$  через взвесь платины (катализатор) в разбавленной  $\text{HCl}$ :



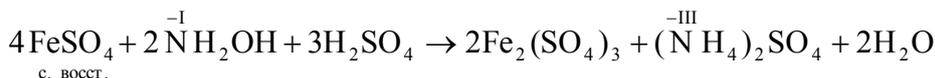
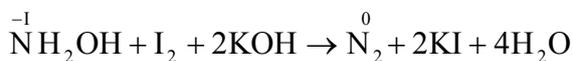
2.  $\text{NH}_2\text{OH}$  – бесцветное, очень гигроскопичное, хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество,  $T_{\text{пл}} = 33^\circ\text{C}$ .

3. В водном растворе проявляет слабые основные свойства:



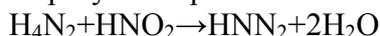
4.  $:\text{NH}_2\text{OH}$  – донор электронов. Может быть лигандом в комплексных соединениях, например  $[\text{Co}(:\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Cl}_3$

5. Окислительно-восстановительные свойства:  $\text{NH}_2\text{OH}$  – сильный восстановитель ( $\rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$ ), но при взаимодействии с сильными восстановителями гидроксиламин может быть окислителем:

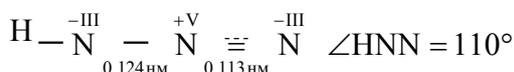


### Азид водорода HNN<sub>2</sub>

1. Образуется при окислении гидразина азотистой кислотой:



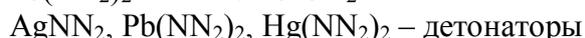
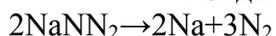
2. Молекула HNN<sub>2</sub> содержит азот в СО +V и –III:



3. HNN<sub>2</sub> – бесцветная жидкость, смешивается с водой в любых соотношениях,  $d=1,13$  (20°C),  $T_{\text{пл}} = -80^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = +35,7^\circ\text{C}$ . Легко разлагается:  $2\text{HNN}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + \text{H}_2$

4. Характерны реакции замещения водорода на металлы и галогены:

Азиды металлов

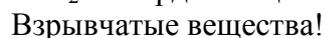
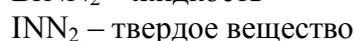
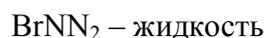
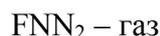


(взрываются при ударе!). Азиды

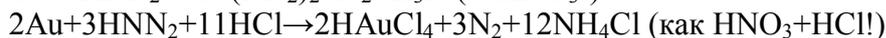
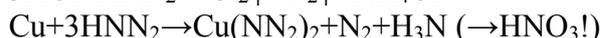
металлов IA и IIA гр. устойчивы до  $T_{\text{пл}}$ ,

разлагаются без взрыва.

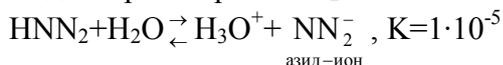
Галогеназиды



5. HNN<sub>2</sub> – сильный окислитель ( $\rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_3\text{N}$ ) ( $\rightarrow \text{HNO}_3!$ ); смесь HNN<sub>2</sub> с HCl по окислительным свойствам подобна царской водке:



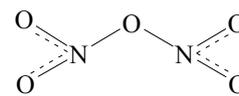
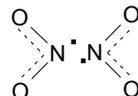
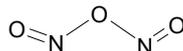
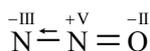
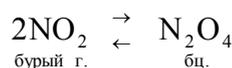
6. Водные растворы HNN<sub>2</sub> – слабая азидоводородная (азотистоводородная) кислота:



### Соединения азота с кислородом.

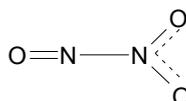
#### Оксиды азота. Общая характеристика.

1. Многообразие оксидов:



оксид азота(I)  
(оксид диазота),  
оксонитрид  
азота(V)

оксид  
азота(II)



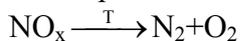
оксид  
азота(III)

оксид азота(IV)

оксид азота(V)

$\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$  -  
твёрдый  
нитрат нитроила

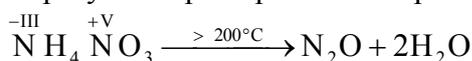
- Эндотермические соединения  $\Delta G_f^0 > 0$  ( $N_2 + O_2 \neq NO_x$ ), кроме NO, но  $> 1000^\circ C$ !
- Ядовитые (кроме  $N_2O$  – веселящий газ  $\rightarrow$  наркоз).
- Химически активные,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_5$  – ангидриды кислот:  $HNO_2$  и  $HNO_3$ .
- Легко разлагаются при нагревании:



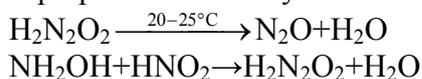
- $NO_x$  – окислители;  $4Cu + 2NO_2 \xrightarrow{>500^\circ} 4CuO + N_2$
- NO и  $NO_2$  могут иметь различные функции:  
 $[Fe(NO)_4]$  – нитрозильный комплекс ( $NO^0$ );  
 $Na^+ NO^-$  – нитрозид натрия ( $NO^-$  – нитрозид-ион);  
 $NO^+ HSO_4^-$  – гидросульфат нитрозила ( $NO^+$  катион нитрозила);  
 $K^+ NO_2^-$  – нитрит калия ( $NO_2^-$  – нитрит-ион);  
 $NO_2^+ ClO_4^-$  – перхлорат нитрония ( $NO_2^+$  – катион нитрония).

### Оксид диазота $N_2O$ .

- Образуется при термическом разложении нитрата аммония:



или при разложении неустойчивой азотноватистой кислоты:

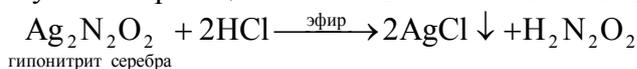


- $N_2O$  ( $\overset{-III}{N} = \overset{+V}{N} = \overset{-II}{O}$ ) – оксонитрид азота(V) – бесцветный газ («веселящий газ»), м.р.  $H_2O$ , термически ( $\sim$  до  $500^\circ C$ ) устойчивый, не обладает ни основными ни кислотными свойствами,  $d=1,98$  г/л (н.у.),  $T_{пл} = -90,9^\circ C$ ,  $T_{к} = -88,6^\circ C$ .

- СУ:** химически инертен:  $N_2O + H_2O$ ,  $O_2$ ,  $G_2$ , разбавленные кислоты и щелочи  $\neq$

Но!  $H_2N_2O_2 \equiv \begin{matrix} H \\ | \\ O - N = N - O \\ | \\ H \end{matrix}$  – слабая азотноватистая кислота (белое тв. в-во),

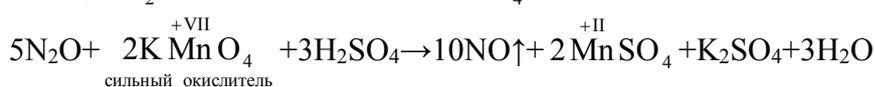
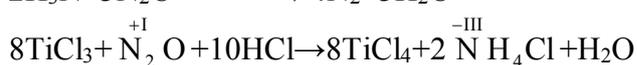
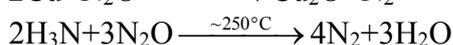
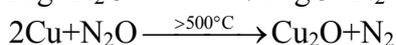
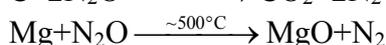
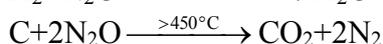
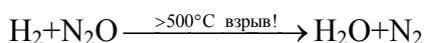
образуется по реакциям:  $NH_2OH + HNO_2 \rightarrow H_2N_2O_2 + H_2O$ ,



$H_2N_2O_2$  – самопроизвольно распадается даже при комнатной температуре, а при нагревании взрывается:  $H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$

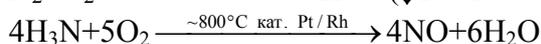
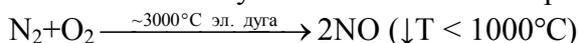
- $N_2O \xrightarrow{>500^\circ C} N_2 + 1/2 O_2$  за счет кислорода может быть окислителем! ( $\rightarrow N_2, NH_4^+$ ).

- $N_2O$  – слабый окислитель (при  $\uparrow T$ !) и слабый восстановитель при взаимодействии с сильным окислителем:



### Оксид азота(II) NO.

- Может быть получен в соответствии с реакциями:



- NO – бесцветный газ малорастворимый в воде, не обладает ни кислотными ни основными свойствами, очень термически устойчив,  $d=1,34$  г/л (н.у.),  $T_{пл} = -163,6^\circ C$ ,  $T_{к} = -151,7^\circ C$ .

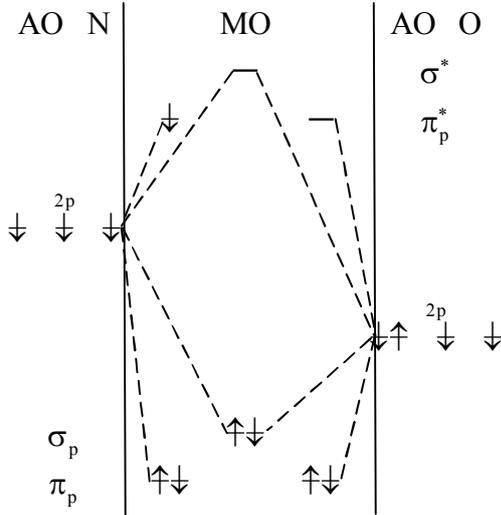
3. MO NO отражают структуру оксида.

:N≡O: нитрозил [Fe(NO)<sub>4</sub>] – черные кристаллы.

Но! Иные состояния:

NO<sup>+</sup>, [N≡O]<sup>+</sup> катион нитрозила NO<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, (NO)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]

NO<sup>-</sup>, [:N≡O]<sup>-</sup> - нитрозид-ион Na<sup>+</sup>NO<sup>-</sup>, Co(NO)<sub>3</sub> – черные кристаллы.

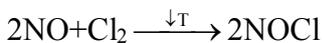
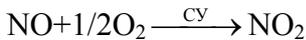


MO	NO [:N≡O:]
$\sigma_z^*$	—
$\pi_x^* \pi_y^*$	↑ —
$\sigma_z$	↑↓
$\pi_x \pi_y$	↑↓ ↑↓
$\sigma_s^*$	↑↓
$\sigma_s$	↑↓

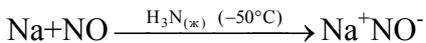
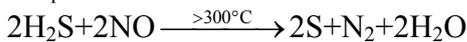
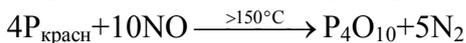
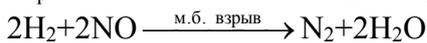
4. NO+H<sub>2</sub>O, разб. к. щ. ≠> Но! Соли H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – азотноватой

не выделенной в свободном состоянии кислоты известны: Na<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гипонитрат натрия и др.

5. Легко и быстро окисляется на воздухе, NO – восстановитель при взаимодействии с сильными окислителями:



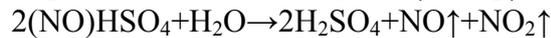
6. При взаимодействии с сильными восстановителями NO – окислитель:



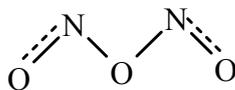
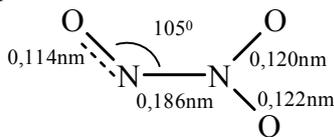
### Оксид азота(III) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

1. Образуется при конденсации смеси газов NO и NO<sub>2</sub>:  $\text{NO} + \text{NO}_2 \xrightleftharpoons[\uparrow \Gamma]{\downarrow \Gamma} \text{N}_2\text{O}_3$ , смесь NO и

NO<sub>2</sub> получают по реакциям:  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HAsO}_3 + \text{NO}\uparrow + \text{NO}_2\uparrow$  или



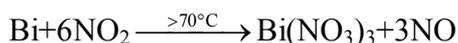
2. N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – красно-бурый газ (T<sub>к</sub> (с разл.) = -40°C, T<sub>пл</sub> = -101°C, d<sub>ж</sub> = 1,447 (2°C)), жидкость зеленовато-синего цвета, кристаллы – голубоватого. Молекула имеет две изомерные формы.



Кристаллы имеют ионное строение NO<sup>+</sup>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - нитрит нитрозила (диоксонитрат (III) нитрозила).

В парообразном состоянии легко диссоциирует:  $\text{N}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2$ . при СУ газообразный N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на ~90% состоит из смеси NO и NO<sub>2</sub>.



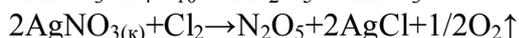
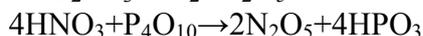
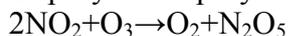


6.  $\text{NO}_2^+$  - катион нитроила, образует различные соли:



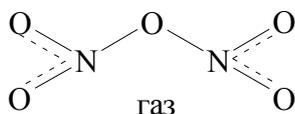
### Оксид азота(V) $\text{N}_2\text{O}_5$ .

1. Образуется в результате реакций:



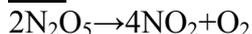
2.  $\text{N}_2\text{O}_5$  – бесцветные гигроскопичные игольчатые кристаллы, нестойкие (взрываются при хранении и нагревании), хорошо растворимые в воде (ангидрид), химически активные, сильный окислитель.

3. В газовой фазе – молекулярная структура, в твердом состоянии – соль – нитрат нитроила:

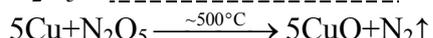


твердое вещество, ( $T_{\text{возг}} 33^\circ\text{C}$ , в атмосфере  $\text{O}_2 + \text{O}_3$ )

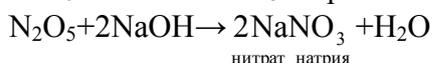
4. **СУ:** постепенно разлагается и при нагревании взрывается:



5.  $\text{N}_2\text{O}_5$  – сильный окислитель:



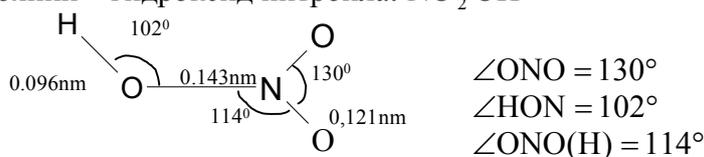
6.  $\text{N}_2\text{O}_5$  – ангидрид:



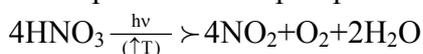
### Азотная кислота $\text{HNO}_3$ .

Бесцветная летучая жидкость,  $T_{\text{пл}} = -41^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 83^\circ\text{C}$ ,  $d = 1,56 \text{ г/см}^3 (20^\circ\text{C})$ .

1. В газообразном состоянии молекула  $\text{HNO}_3$  имеет плоское строение, в твердом состоянии – гидроксид нитроила:  $\text{NO}_2^+ \text{OH}^-$



2. 100% разлагается при хранении, освещении и нагревании:

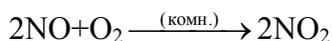
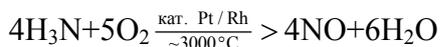


3. Смешивается с водой в любых соотношениях. Водный раствор  $\text{HNO}_3$  – сильная кислота:  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$ ,  $K_{\text{к}} = 2,69 \cdot 10^1$ .

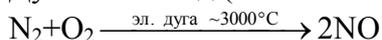
4. Методы получения  $\text{HNO}_3$ .

#### Промышленные:

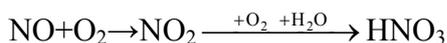
1. Каталитическое окисление аммиака, включает три стадии:



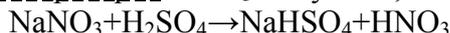
2. Дуговой метод (синтез из элементов NO):



Снижают температуру ~ до  $1000^\circ\text{C}$  и далее как в первом методе:

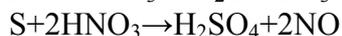
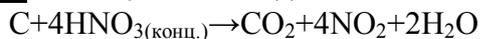


В лаборатории  $\text{HNO}_3$  получают, нагревая нитрат натрия с серной кислотой:



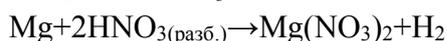
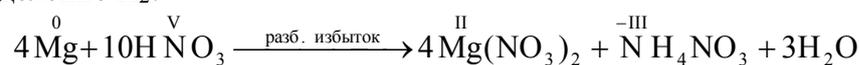
$\text{HNO}_3$  – сильный окислитель ( $\rightarrow \text{NO}_2, \text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{H}_3\text{N}$ ). Продукты восстановления зависят от концентрации  $\text{HNO}_3$ , температуры, природы восстановителя и соотношения реагентов.

**HM:**  $\text{HNO}_3$  окисляет до высших степеней окисления:



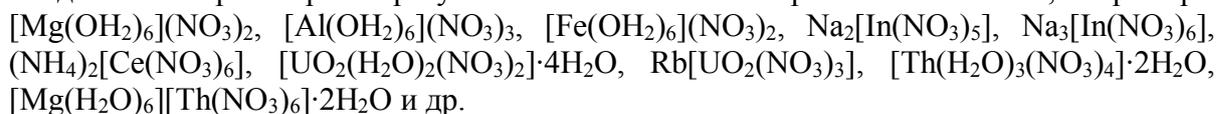
**M:** Окисление металлов сильно зависит от природы металлов:

1. Pt, Rh, Ir, Os, Au, Ta, V, Zr +  $\text{HNO}_3 \neq \text{>}$
2. Be, Bi, Fe, Cr, Al, Co, Ni, Nb, Pb, Th, U +  $\text{HNO}_3(\text{конц.}) \neq \text{>}$  пассивация
3.  $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
4.  $\text{Fe} + 6\text{HNO}_3(50\%) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   
 $3\text{Fe} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 $4\text{Fe} + 10\text{HNO}_3(\text{разб., избыток}) \rightarrow 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
5. Активные металлы могут восстанавливать азот до солей аммония и возможно выделение  $\text{H}_2$ !

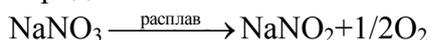


### Нитраты.

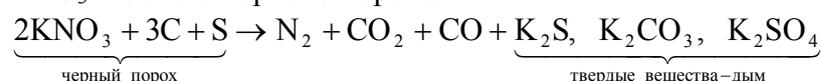
1. Соли  $\text{HNO}_3$  – бесцветные кристаллические вещества, х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ . Большинство нитратов при выделении из растворов образуют аквакомплексы и нитратные комплексы, например:



2. Расплавы нитратов щелочных металлов сильные окислители за счет выделяемого кислорода:

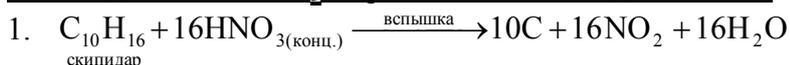


3.  $\text{KNO}_3$  – основа черного пороха:

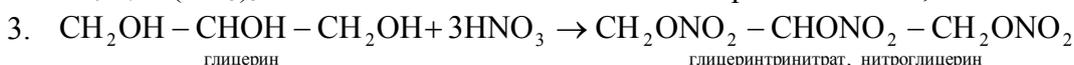


4. **Применение.**  $\text{NaNO}_3$  – чилийская селитра,  $\text{KNO}_3$  – индийская селитра,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – норвежская селитра,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – аммонийная селитра – используются в качестве удобрений и в стекловарении.

### Взаимодействие $\text{HNO}_3$ с органическими соединениями.



Пироксилин используют для получения взрывчатых веществ и бездымного пороха:



Нитроглицерин используется для производства взрывчатых веществ (динамита и др.) и в медицине в малых дозах в качестве сосудорасширяющего средства при стенокардии.

Таблица 6.1 Элементы VA группы.

$z\text{Э}$	${}^7\text{N}$ Азот Nitrogenium	${}^{15}\text{P}$ Фосфор Phosphorus	${}^{33}\text{As}$ Мышьяк Arsenicum	${}^{57}\text{Sb}$ Сурьма Stibium	${}^{83}\text{Bi}$ Висмут Bismuthum	
$A_r$	14,00674	30,973762	74,92158	121,75	208,98037	
ЭК	$[\text{He}]2s^2 2p^3$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^3$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^3$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	
СО	-III, -II, -I, 0, I, II, III, IV, V	-III (-II), 0, I, III, (IV), V	-III, 0, III, V	-III, 0, III, V	0, III, (V – с. ок.)	
$r_{\text{Э}}, \text{нм}$	0,071	0,093(бел.), 0,0115(кр.)	0,125	0,141	0,155	
$r_{\text{Э}^3}, \text{нм}$	0,148	0,212	0,192	0,208	0,213	
$r_{\text{Э}^{3+}}, \text{нм}$	–	0,044	0,069	0,089	0,096	
$r_{\text{Э}^{5+}}, \text{нм}$	0,015	0,035	0,046	0,062	0,074	
$V_M, \text{см}^3$	13,65 (21 К)	17,02 (P <sub>4</sub> )	12,95(α) 15,9(β)	18,20	21,44	
ЭИ $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$ , эВ	14,534	10,485	9,81	8,641	7,288	
ЭИ $\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}$ , эВ	29,601	19,76	18,62	16,5	16,74	
ЭИ $\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+}$ , эВ	47,454	30,163	28,35	25,3	25,57	
ЭИ $\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+}$ , эВ	77,45	51,36	50,1	44,1	45,3	
ЭИ $\text{Э}^{4+} \rightarrow \text{Э}^{5+}$ , эВ	97,89	65,02	62,6	60	56,0	
$\Sigma\text{ЭИ}, \text{эВ}$	266,93	176,79	169,48	154,54	150,90	
СЭ $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+$ , эВ	-0,21	0,75	0,81	1,05	0,95	
ЭО	3,07 (3,04)	2,06 (2,19)	2,2 (2,18)	1,82 (2,05)	1,67 (2,02)	
Кларк, %	$25 \cdot 10^{-4}$	0,1	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-4}$	$0,048 \cdot 10^{-4}$	
Место	31	11	53	63	70	
Изотопы, %	14(99,64) 15(0,36)	31(100)	75(100)	121(57,3) 123(42,7)	209(100)	
Открытие	год	1772	1669	~1250	Известна с глубокой древности	известен ~ сXV в. Индивидуальность 1739г И. Потт Германия
	автор	Д. Резерфорд	Х. Бранд	Альберт Великий (?)		
	страна	Шотландия	Германия	Германия		
АС	газ		твердые вещества			
	неметаллы		полупроводники		металл	
цвет	б.ц.	белый P <sub>4</sub> красный P <sub>∞</sub> черный P <sub>∞</sub>	α-серый с мет. блеском (М) β-черн. аморф. γ-желтый (НМ)	α-серый (М) β-черн. аморф. γ-желтый (НМ)	серовато-белый с красноватым оттенком (М)	
КР(КЧ)	α-ПУК-12 β-ПУГ-12 Г(α→β)35К	бел. α-P <sub>4</sub> -КОЦ(8) красн. – аморфн. черн. – ОР (6)	α-As серый PЭ (6) β-As черн. аморфн. γ-As желт. Г	α-Sb серая PЭ (6) β- Sb черн. аморфн. γ-Sb желт. Г	α-PЭ (6) и др.	
$l \text{ Э-Э}, \text{нм}$	N-N 0,147 N=N 0,125 N≡N 0,110	0,222	0,244	0,290	0,309	
E Э-Э, кДж/моль	N-N 160 N=N 415 N≡N 946	209	348	299	200	
$d_{\text{ТВ}}, \text{г/см}^3$	1,026(21К)	1,820(P <sub>4</sub> )бел 2,200(красн) 2,690(черн)	5,780(α) 4,700(β) 1,97(γ)	6,69(α)	9,747(α)	
$d_{\text{ж}}, \text{г/см}^3$	0,880			6,483(α)	10,050(α)	
$d_{\text{г}}, \text{г/л}$	1,2506					
ОТ (C <sub>алт.</sub> =10)				3,0-3,3	2,1-2,5	
T <sub>пл.</sub> , °C	-210	44,15(P <sub>4</sub> ) 409,85(красн)	~817(р) - α	630,74	271,35	
T <sub>к.</sub> , °C	-195,8	279,85(P <sub>4</sub> )	~616(субл.),	1635	1560 ± 5	
$\Phi_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}^+}, \text{В}$	HNO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 1,45 (к.)	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> /P – 0,502(к) HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /P – 1,73(ш.)	HAsO <sub>2</sub> /As 0,240(к.) AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> /As – 0,68(ш.)	SbO <sup>+</sup> /Sb 0,204(к.)	0,317(к.)	
$\Phi_{\text{Э}^0/\text{Э}^{3-}}, \text{В}$	N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> -0,057 (к.)	P/PН <sub>3</sub> – 0,063(к.) P/PН <sub>3</sub> – 0,89(ш.)	As/AsH <sub>3</sub> – 0,225(к.) As/AsH <sub>3</sub> – 1,37(ш.)	Sb/SbH <sub>3</sub> – 0,510(ш.) Sb/SbH <sub>3</sub> – 1,338(ш.)	Bi/BiH <sub>3</sub> – 0,97	

$\Phi_{\text{Э}}^0$ , В	$\text{NO}_3^- / \text{N}_2$ 1,24(к.)	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_{\text{бел}}$ -0,383(к.)	$\text{AsO}_4^{3-} / \text{As}$ 0,648(к.)	$\text{SbO}_3/\text{SbO}^+$ 0,720(к.)	$\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+} \sim 2$
$\Delta E$ , эВ		1,5; 0,133 <sub>черн</sub>	1,2	0,12	металл
ЭлС, Ом·м (273 К)		$1 \cdot 10^9$ (P <sub>4</sub> 293К)	$26 \cdot 10^{-8}$	$39,0 \cdot 10^{-8}$	$106,8 \cdot 10^{-8}$
ОЭП (Hg=1)		$94,1 \cdot 10^{-17}$	3,6	2,4	0,9
ТП, Вт/(м·К) (300К)	0,2958 (газ)	0,235 (P <sub>4</sub> ) 12,1 (черн)	50,0 (α)	24,3 (α)	7,87
ОТП (Hg=1)	0,0031 (газ)	0,028 (P <sub>4</sub> )	5,99 (α)	2,91	0,94
ТКЛР, К <sup>-1</sup>		$124,5 \cdot 10^{-6}$ (P <sub>4</sub> )	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$13,4 \cdot 10^{-6}$
ОТЛР (Hg=1)		0,68	0,026	0,047	0,074
$\Delta H_f^0$ (тв), кДж/моль		0 (P <sub>4</sub> бел.) -18,6 (красн)	0(α)	0(α)	0(α)
$\Delta G_f^0$ (тв), кДж/моль		0 (P <sub>4</sub> бел.); -12,1 (красн.)	0(α)	0(α)	0(α)
$\Delta H_f^0$ (г.), кДж/моль	0(N <sub>2</sub> ) 472,704 (N-газ)	314,64	302,5	262,3	207,1
$\Delta G_f^0$ (г.), кДж/моль	0(N <sub>2</sub> ) 455,563 (N-газ)		261,0	222,1	168,2
$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль	0,720	2,51(P <sub>4</sub> )	27,7	20,9	10,48
$\Delta H_{\text{исп}}$ , кДж/моль	5,557	51,9(P <sub>4</sub> )	31,9	67,91	179,1
S <sup>0</sup> , Дж/(К·моль)	191,61 N <sub>2</sub> (г) 153,298 N (г)	41,9 (P <sub>4</sub> - тв) 22,80 (красн. т.) 163,193 (P газ)	35,1 (α, тв) 174,21 (г)	45,69 (тв) 180,27 (г)	56,74 (тв) 187,005 (г)
C <sub>p</sub> , Дж/(К·моль)	29,125 N <sub>2</sub> (г) 20,786 N (г)	23,84 (P <sub>4</sub> - тв) 21,21 (красн. т.) 20,786 (P газ)	24,64 (α, тв) 20,786 (г)	25,23 (тв) 20,79 (г)	25,52 (тв) 20,786 (г)
СЗТН, барн	1,91	0,180	4,30	5,4	0,034
Мировое пр-во, т/год	$44 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$ (P <sub>4</sub> ) $153 \cdot 10^6$ (фосфат)	47000(As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	53000	3000
Биологическая роль	Жизненно необходимы. Источники биосинтеза аминокислот, пуриновых и пиримидиновых оснований, нуклеиновых кислот, белков, гормонов, ферментов, пигментов, АДФ, АТФ и многих др. биосоединений		Условно жизненно необходим. Влияет на состояние нервной и иммунной систем, сосудов, печени, кожи, волос, эритроцитов. Антагонист Se	недостаточно изучена	токсичный ультрамикрo-элемент
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	2,1 кг (3%)	700 г (1%)	0,018 г	0,07 г	мышцы 0,032 мг/кг
Суточное поступление с пищей	7-17 г	1,2-3 г	~1 мг		0,02 мг
Суточная потребность		1,3 г	дефицит при поступлении менее 1 мкг		
Токсичность	используются в медицине, но некоторые соединения токсичны				
ПДКс.с. (ПДКв)	0,04 NO <sub>2</sub> ; 0,2 NF <sub>3</sub> 0,15 HNO <sub>3</sub>	0,05 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(0,05 As)		(0,1 Bi и соед.)
Летальная доза		60 мг P <sub>4</sub>	50-340 мг As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

### 6.3. ФОСФОР...15Р.

#### 6.3.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

1. С древнейших времен фосфорами называли вещества, способные светиться в темноте.
2. Согласно трудам французского историка Ф. Гефера – арабские алхимики (Алхид Бехил) еще в XII в. умели получать фосфор из мочи, но держали в тайне секрет получения.
3. 1669г. Хенниг Брандт – немецкий алхимик и купец, независимо от арабских алхимиков, выделил светящееся в темноте вещество, нагревая смесь: моча + уголь + песок ( $\text{SiO}_2$ ). Поэтому первооткрывателем фосфора считают Х. Бранда.
4. Иоганн Данил Крафт – немецкий врач, купил секрет получения фосфора у Х. Бранда. В 1678г. Иоганн Кункель – немецкий алхимик, самостоятельно открыл способ получения фосфора.
5. 1680г. Роберт Бойль (1627-1691) – английский физик и химик, получил и изучил фосфор и его соединения, опубликовал свойства фосфора и его соединений, а после смерти Р. Бойля был опубликован и способ получения фосфора.
6. И.Д. Крафт, И. Кункель и ассистент Р. Бойля – А. Ганквиц, длительное время показывали опыты со светящимся фосфором и занимались фосфорным бизнесом.
7. 1743г. Андрей Сигизмунд Маргграф – немецкий химик, усовершенствовал метод получения фосфора из мочи, опубликовал способ получения фосфора, его свойства и свойства некоторых соединений фосфора. Работы А. Маргграфа послужили началом систематического изучения фосфора и его соединений.
8. 1773г. Антуан Лоран Лавуазье (Франция), сжигая фосфор в кислороде, признал его за элемент.
9. 1777г. К. Шееле (Англия) установил наличие фосфора в костях животных и разработал способ получения фосфора из костей.
10. 1829г. Фридрих Вёлер (Германия) разработал способ получения фосфора из фосфата кальция, который используется и в настоящее время:  
$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 5\text{C} + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + 5\text{CO} + 2\text{P}$$
11. 1847г. А. Шреттер (Германия) получил красный фосфор, нагревая белый фосфор без доступа воздуха.
12. 1855г. В Швеции начато производство спичек с использованием красного фосфора (шведские спички!).
13. 1934г. П. Бриджмен (США) получил черный фосфор, используя нагрев и высокое давление:  
$$\text{P}_4(\text{белый}) \xrightarrow{\sim 220^\circ\text{C}, 1200 \cdot 10^6 \text{ Па}} \text{P}_\infty(\text{черный})$$
14. 1839г. англичанин Лауз впервые получил суперфосфат – фосфорное удобрение, легко усвояемое растениями.
15. 1842г. в Англии организовано первое в мире промышленное производство суперфосфата.
16. 1926г. А.Е. Ферсманом с сотрудниками были открыты огромные запасы апатита на Кольском полуострове.
17. Название фосфор от греческого «*фосфорос*» - светящийся в темноте. Латинское: phosphorus (P).

#### 6.3.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.

1. ЭК.  $[\text{Ne}]3s^23p^3 \xrightarrow{837 \text{ кДж/моль}} 3s^13p^33d^1$
2. СО. Многообразие степеней окисления.  

- III	0	+ I	+ III	+ IV	+ V
$\text{H}_3\text{P}$	$\text{P}_4$	$\text{H}[\text{P} \text{H}_2 \text{O}_2]$	$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{PO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$
			$\text{PCl}_3$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	$\text{PCl}_5$
3. P – неметалл: малый  $r_{\text{ат}}$   $\text{P}(0,09 \text{ нм}) > r_{\text{ат}}$   $\text{N}(0,07 \text{ нм})$   
сравн. высокая ЭИ  $\text{P}(\sim 10,5 \text{ эВ}) < \text{ЭИ}$   $\text{N}(\sim 14,5 \text{ эВ})$   
средняя ЭО  $\text{P}(\sim 2,1 \text{ эВ}) < \text{ЭО}$   $\text{N}(\sim 3,1 \text{ эВ})$

Неметаллические свойства выражены слабее, чем у S, N, O, F. У фосфора очень слабо выражена амфотерность.

4. КЧ. КЧ изменяется от 3 до 6:

$3(sp^3)$	$4(sp^3)$	$5(sp^3 d^1)$	$6(sp^3 d^2)$
$P_4, PCl_3$	$PO_4^{3-}$	$PCl_5$	$KPF_6$
ТрП – тригональная пирамида	тетраэдр	ТрБП – тригональная бипирамида	октаэдр

5. Очень характерны соединения с кислородом. Склонность к отдаче электронов выражена сильнее, чем у азота:  $P \text{---} O > N \text{---} O$ . Устойчивость  $PO_3^- > NO_3^-$ . Соединения с водородом менее устойчивы, чем аналогичные соединения азота:  $H \text{---} P \ll H \text{---} N$ , устойчивость  $H_3P < H_3N$ .

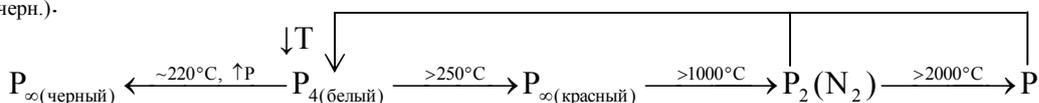
6. Наличие 3d АО обуславливает:

а) Стремление фосфора к образованию  $\sigma$  связей,  $\pi$  связи, в отличие от азота, для фосфора не характерны.

б) Повышение КЧ до 5 и 6 ( $PCl_5, KPF_6$ ) и полимеризацию ( $P_{4(\text{бел.})}, P_{\infty(\text{красн.})}, P_{\infty(\text{черн.})}, P_4O_{10}$ ).

Физические свойства:

1. Характерно многообразие (до 11) модификаций фосфора. Основные:  $P_{4(\text{бел.})}, P_{\infty(\text{красн.})}, P_{\infty(\text{черн.})}$ .



Некоторые характеристики модификаций фосфора приведены ниже:

	$P_{\infty(\text{черный})}$	$P_{4(\text{белый})}$	$P_{\infty(\text{красный})}$
$d, \text{г/см}^3$	~2,7	1,8	2 – 2,4
$S_{H_2O}$	н.р.	н.р.	н.р.
$S_{CS_2}$	н.р.	х.р.	н.р.
$T_{пл}, ^\circ C$	~1000 ( $P \uparrow$ )	44.1	525 – 600
$T_{воспл}, ^\circ C$	> 400	~50	> 250
$\Delta E, \text{эВ}$	0,13 (полупроводник)	диэлектрик	диэлектрик

2. Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул  $P_4$ , при конденсации которых образуется молекулярная кубическая кристаллическая решетка, в узлах которой расположены молекулы  $P_4$ .

Выше  $1000^\circ C$  молекулы  $P_4$  распадаются на димерные молекулы  $P_2$ , подобные молекулам азота  $N_2$ . Распад  $P_2$  на атомы происходит выше  $2500^\circ C$ . При конденсации паров фосфора образуется белый фосфор.

Из-за слабости межмолекулярных связей ( $P_4 \text{---} P_4$ ) и связей  $P \text{---} P$ , белый фосфор легкоплавок, летуч, мягок (режется ножом), растворяется в полярных растворителях и проявляет весьма высокую химическую активность.

Белый фосфор чрезвычайно ядовит.

3. Красный фосфор образуется из белого фосфора при длительном нагревании последнего без доступа воздуха. Образует несколько полимерных модификаций, состоящих из пирамидальных группировок атомов фосфора.

Красный фосфор нерастворим в  $CS_2$ , менее химически активен, чем фосфор белый, воспламеняется лишь при нагревании выше  $250^\circ C$ , без примеси  $P_4$  – нетоксичен!

Красный фосфор возгоняется при нагревании выше  $425^\circ C$  с образованием димерных молекул  $P_2$ . При конденсации последних образуется не красный, а белый фосфор.

4. Черный фосфор является наиболее стабильным и наименее реакционноспособной модификацией фосфора. Получают его из белого фосфора при нагревании последнего до  $\sim 220^\circ C$  и давлении  $1200 \cdot 10^6$  Па.

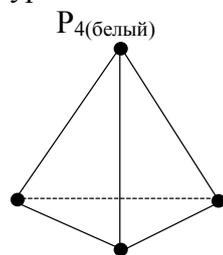
Внешне черный фосфор подобен графиту. Кристаллическая структура слоистая, каждый атом фосфора связан ковалентными связями с тремя соседними атомами (2 атома с одного слоя и один атом с другого слоя). Расстояния P—2P – 0,218нм и P—1P – 0,221нм, между слоями – 0,387нм.

Черный фосфор – полупроводник ( $\Delta E=0,33\text{эВ}$ ).

Белый и красный фосфор – диэлектрики.

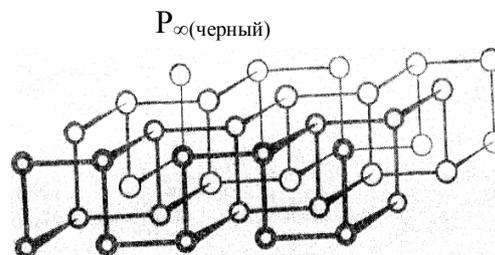
Воспламеняется черный фосфор лишь при нагревании выше  $400^\circ\text{C}$ .

5. Структуры:



P — P 0.221нм

ТрП – тригональная пирамида



P — P в слое 0.22нм

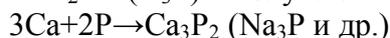
между слоями 0.37нм.

### Химические свойства.

1. Химическая активность возрастает по ряду:  $P_{\text{черн.}} < P_{\text{красн.}} \ll P_{\text{бел.}}$
2.  $P_4$  – химическая активность высокая ( $\sigma$  – связи P—P слабее и  $E_a$  низкая)
3. Для фосфора более характерны восстановительные свойства, легко окисляется активными НМ:

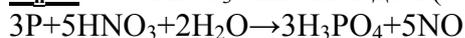


4. Но! Может быть и окислителем при взаимодействии с Н и М:

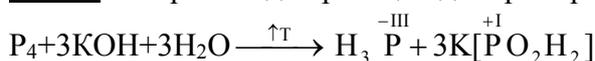


5. **Н<sub>2</sub>О:**  $P + H_2O \rightleftharpoons (P_4 \text{ – хранение})$ .

6. **Н<sub>п</sub>А:**  $HNO_3$  окисляет до P(+V):



7. **МОН:** происходит реакция диспропорционирования:

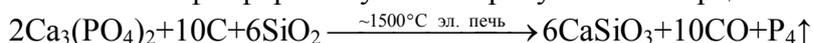


### Нахождение в природе.

1. Фосфор по распространенности занимает 11 место. Кларк 0.1%. В природе только один изотоп –  $^{31}P$ . Искусственно получены:  $^{32}P$  ( $T_{1/2}=14.22$  дня),  $^{30}P$ ,  $^{33}P$ .

2. В силу высокой химической активности встречается в природе только в виде соединений. Основные минералы:  $Ca_3(PO_4)_2$  – фосфорит,  $Ca_5(PO_4)_3X$  где  $X=OH^-, F^-, Cl^-$  – апатит (обманщик),  $(Ce, La)PO_4$  – монацит,  $YPO_4$  – ксенотим.

Получение. Основным способом промышленного получения фосфора является восстановление фосфоритов углем в присутствии кварцевого песка:



Пары фосфора собирают в орошаемых водой конденсаторах. Хранят фосфор под слоем воды.

Применение. Элементарный белый фосфор используется для получения  $P_{\text{красн.}}$ ,  $P_{\text{черн.}}$  и др. модификаций, оксидов фосфора, кислот, оксофосфатов и фосфидов.

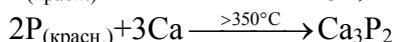
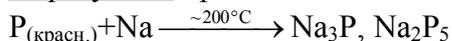
$P_{\text{красный}}$  используется в производстве спичек. ( $P_{\text{красн.}} + Sb_2O_4, Pb_3O_4, ZnO$ , стекло и др. – спичечные коробки;  $KClO_3, S, Na_2Cr_2O_7, Pb_3O_4$  и др. – головки спичечные) и различных сплавов.

### 6.3.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

#### Фосфиды.

Соединения фосфора с элементами с ЭО < ЭО Р (=2,06).

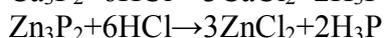
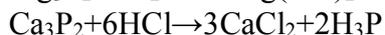
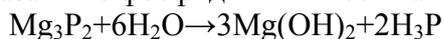
1. Образуются при взаимодействии элементов при нагревании:



2. В зависимости от природы металла и р – элемента изменяется природа химической связи в фосфидах и их свойства. В связи с этим, различают следующие основные типы фосфидов:

2.1 Ионные, ионно-ковалентные (солеподобные) – фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов и металлов I В и II В групп:  $Na_3P$ ,  $Na_2P_5$ ,  $Mg_3P_2$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $Zn_3P_2$ ,  $Cd_3P_2$ ,  $Cu_3P$  и др.

Указанные фосфиды химически активные, легко гидролизуются и разлагаются кислотами:



2.2 Ковалентные фосфиды – фосфиды элементов III А группы:  $BP$ ,  $AlP$ ,  $GaP$ ,  $InP$ , обладающие полупроводниковой проводимостью, химически инертные, нерастворимые во всех растворителях.

Полупроводниками являются и фосфиды элементов I В группы с большим содержанием фосфора –  $CuP_2$ ,  $AgP_2$ .

2.3 Металлоподобные, обладающие электронной проводимостью и имеющие (как правило) нестехиометрический состав – фосфиды переходных металлов (d-металлов) типа:  $TiP$ ,  $ZrP$ ,  $HfP$ ,  $VP$ ,  $MoP$  и др. с металло-ковалентными связями.

Фосфиды d-металлов химически инертные, имеют высокие температуры плавления.

3. Применение. Фосфиды  $Al$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  и др. легко разлагающиеся водой с выделением фосфина  $PH_3$  и др. могут быть использованы для обеззараживания зернохранилищ и для сигнальных средств в пиротехнике.

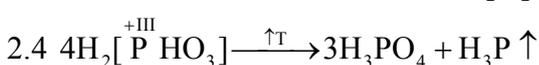
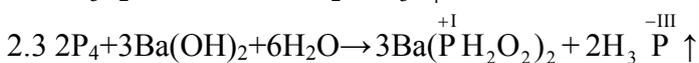
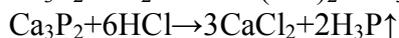
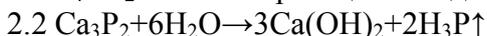
Фосфиды  $B$ ,  $Al$ ,  $Ga$ ,  $In$  используют в электротехнике в качестве полупроводников. Фосфид меди  $Cu_3P$  используют как раскислитель при получении бронз и для пайки латуни вместо серебряного припоя.

#### Соединения с водородом – фосфины.

1. Известны  $H_3P_{(г)}$  – фосфин,  $H_4P_{2(ж)}$  – дифосфин (пирофосфин),  $(PH)_{x(тв)}$ ,  $H_6P_{12(тв)}$ .

2. Получение:

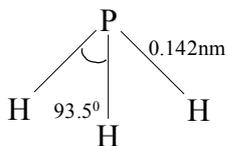
2.1  $P_4 + H_2 \neq >$  в СУ реакция не идет!



3. Физические свойства.  $H_3P$  – бесцветный газ, чесночный запах, сильный яд.

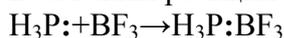
$T_{пл} = -133^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{к} = -88^{\circ}\text{C}$ , малорастворим в воде, легко воспламеняется:  $H_3P + 2O_2 \rightarrow H_3PO_4$ .

Молекула  $H_3P$  имеет пирамидальное строение (только  $p^3$ ,  $H_3N$  –  $sp^3$  гибридизация), химические связи – ковалентные.



4. Химические свойства. В общем подобны свойствам  $H_3N$ , но донорные свойства слабые.

4.1 Возможны реакции присоединения:

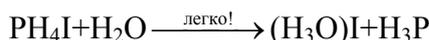


4.2 Соли фосфония образуются только с сильными кислотами, с сильными донорами протонов:



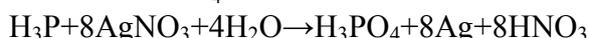
Соли фосфония значительно менее устойчивы по сравнению с солями аммония, легко разлагаются и гидролизуются.

T <sub>разл.</sub> , °C	NH <sub>4</sub> Cl	332	NH <sub>4</sub> Br	338	NH <sub>4</sub> I	400
	PH <sub>4</sub> Cl	-28	PH <sub>4</sub> Br	35	PH <sub>4</sub> I	62



4.3 Раствор H<sub>3</sub>P в воде не проявляет ни основных, ни кислотных свойств.

4.4 H<sub>3</sub>P и соли PH<sub>4</sub><sup>+</sup> - восстановители:



4.5 H<sub>4</sub>P<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>P—PH<sub>2</sub>) – дифосфин (перфосфид) подобен H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. H<sub>4</sub>P<sub>2</sub> – бесцветная жидкость, легко разлагается и воспламеняется, сильный восстановитель, при стоянии легко полимеризуется с образованием твердых веществ, состава P<sub>2n</sub>H<sub>n</sub>, напоминающих пластмассы.

4.6 (PH)<sub>x</sub> – твердый полимер желтого цвета, нерастворим в воде, устойчив к кислотам и щелочам.

### Кислородные соединения фосфора.

Особенности оксидов фосфора и оксофосфатов водорода и металлов:

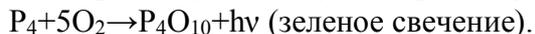
1. Оксиды и оксофосфаты – экзотермические соединения  $\Delta G_f^0 < 0$ .
2. Все соединения – твердые вещества, как правило, бесцветные.
3. Устойчивость возрастает по мере возрастания СО фосфора:  
P(I) < P(II) < P(III) < P(IV) < P(V).
4. Во всех соединениях осуществляется наиболее характерная гибридизация АО фосфора – sp<sup>3</sup> гибридизация – тетраэдр.

В связи с этим, в оксофосфатах P (I и II) в вершинах тетраэдра находятся атомы кислорода и атомы водорода или металла (PH<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, PHO<sub>2</sub><sup>2-</sup>), а в оксофосфатах (V) структурной единицей является только тетраэдр PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

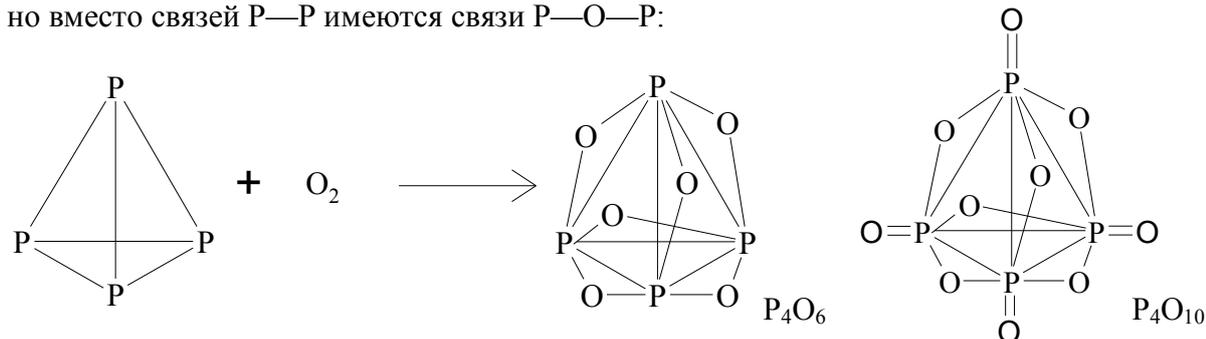
### Оксиды.

1. Наиболее характерны оксиды фосфора (III) и (V), имеющие летучие модификации P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> и P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и полимерные модификации состава (P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> и (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, которые образуются из летучих модификаций при определенных температурных режимах.

2. Окисление P<sub>4</sub>(бел.) на воздухе или в кислороде протекает в соответствии с реакциями:



3. В структурах оксидов сохраняется тетраэдрическое расположение 4-х атомов фосфора, но вместо связей P—P имеются связи P—O—P:

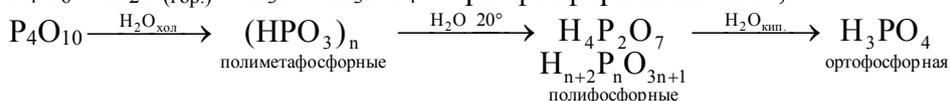
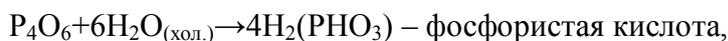


4.  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$  – бесцветные, твердые, летучие, гигроскопичные вещества, хорошо растворимые в воде, ангидриды ( $+H_2O \rightarrow$ кислоты), химически активные, более устойчивые, чем оксиды азота,  $\Delta G_f^0 < 0$  (экзо-).

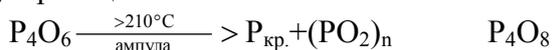
Ниже приведены некоторые характеристики оксидов.

	$P_4O_6$	$P_4O_{10}$
АС	белые твердые вещества, ядовитые	
$d$ , г/см <sup>3</sup>	2,13	2,3
$T_{пл}$ , °С	23,8	422(р)
$T_{к}$ , °С	175,4	591(р)
$\Delta G_f^0$ , кДж/моль	-350	-635,1
$S_{H_2O}$	х.р. ( $\rightarrow H_2(PHO_3)$ )	х.р. ( $\rightarrow H_3PO_4$ )
$S_{CS_2}$	р.	п.н.р.
$S_{орг. р-лях}$	х.р.	п.н.р.

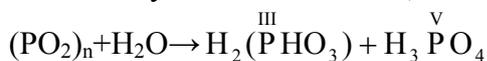
5. Кислотные свойства.



6. Оксид  $(PO_2)_n$  (в парах  $P_8O_{16}$ ) – бесцветные гигроскопичные кристаллы, образуются по двум реакциям:



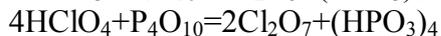
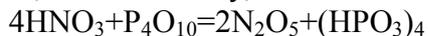
$PO_2$  – мало изучен. Установлено, что при растворении в воде образуется две кислоты:



7.  $P_4O_{10}$  широко используется в качестве осушителя. Поглощательная способность воды у  $P_4O_{10}$  во много раз выше, чем у  $H_2SO_4$  и  $CaCl_2$ .

Остаточное давление  $H_2O$  над  $P_4O_{10} \sim 10^{-5}$  мм.рт.ст. Поглощая воду  $P_4O_{10}$  превращается в полиметафосфорную кислоту  $(PHO_3)_x$ .

$P_4O_{10}$ , связывая воду, способен вытеснять оксиды из кислот:

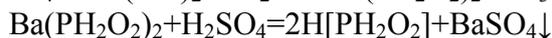
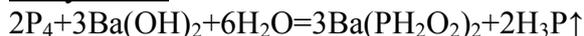


$P_4O_{10}$  используется для получения фосфорных кислот, оксофосфатов, оксогалогенидов ( $POG_3$ ) и др. соединений.

### Кислородные кислоты и их соли.

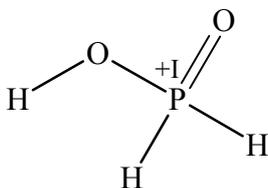
1.  $P(I)$   $H_3PO_2 \equiv H[PH_2O_2]$  – фосфорноватистая (диоксодигидрофосфат (I) водорода).

1.1 Получение:



$Ba(PH_2O_2)_2$  – гипофосфит бария (диоксодигидрофосфат (+I) бария)

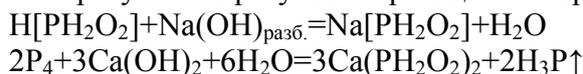
1.2 Физические свойства:



$sp^3$  гибридизация АО P(+I), тетраэдр, бц. кр.,  
 $T_{пл} = 26,3^\circ C$ ,  $d = 1,49$  г/см<sup>3</sup>, х.р.  $H_2O$ .

### Химические свойства.

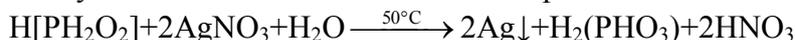
$\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$  – слабая кислота,  $K_{\text{к}}=0,08$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Соли – гипофосфиты (диоксодигидрофосфаты (I)) легко образуются в результате реакций нейтрализации или диспропорционирования:



Гипофосфиты щелочных и щелочноземельных металлов хорошо растворимы в воде.

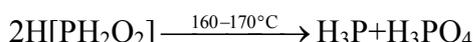
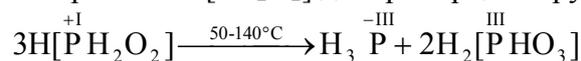
$\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$  и ее соли – сильные восстановители:  $\varphi_{\text{PHO}_3^{2-}/\text{PH}_2\text{O}_2}^0 = -1.75\text{В}$  ( $\rightarrow \overset{\text{III}}{\text{P}}\text{HO}_3^{2-}$ ;  $\overset{\text{V}}{\text{P}}\text{O}_4^{3-}$ )

Используют в качестве восстановителей при химическом металлизации:



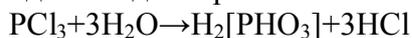
$\text{Na}[\text{PH}_2\text{O}_2] + 2\text{NiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl} + 3\text{HCl}$  – (используется при химическом никелировании).

При нагревании  $\text{H}[\text{PH}_2\text{O}_2]$  диспропорционирует:

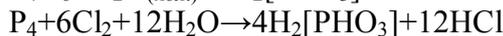
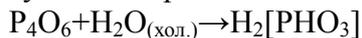


2.  $\text{P}(\text{III})$   $\text{H}_3\text{PO}_3 \equiv \text{H}_2[\text{PHO}_3]$  – фосфористая (триоксогидрофосфат (III) водорода).

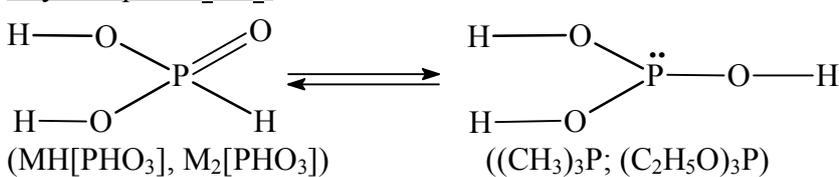
Образуется при гидролизе галогенидов  $\text{P}\Gamma_3$ , при растворении оксида фосфора(III) в холодной воде и при окислении белого фосфора хлором под водой:



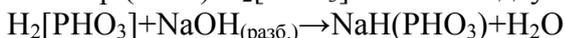
$\text{HCl}$  удаляют при  $60^\circ\text{C}$  под вакуумом.



Таутомерия  $\text{H}_3\text{PO}_3$ :

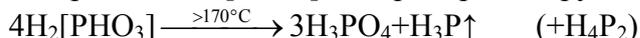


$\text{H}_2[\text{PHO}_3]$  – бесцветные гигроскопичные, кристаллическая решетка  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d=1,75$  г/см<sup>3</sup>,  $T_{\text{пл}}=74^\circ\text{C}$   
Раствор ( $25^\circ\text{C}$ )  $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$  – сильная двухосновная кислота:  $K_1=1 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2=3 \cdot 10^{-7}$ .



Только оксофосфаты (III) (фосфиты) щелочных металлов и кальция растворимы в воде.

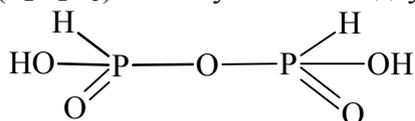
При нагревании  $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$  диспропорционирует:



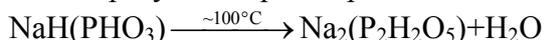
При слабом нагревании в вакууме возможно получение пиродифосфористой (дифосфористой) кислоты:



$\text{H}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)$  – малоустойчивая двухосновная кислота:

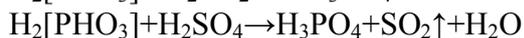
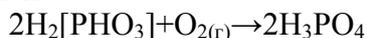


Соли ее образуются при нагревании однозамещенных фосфитов:



$\text{H}_2[\text{PHO}_3]$  и ее соли обладают восстановительными свойствами ( $\varphi_{\text{PHO}_3^{2-}/\text{PHO}_3^{2-}}^0 = -1.12\text{В}$ ),

легко окисляются сильными окислителями и восстанавливают некоторые металлы из их солей:





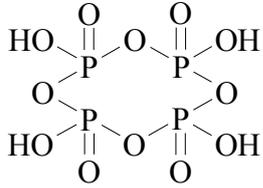
Процесс гидратации можно изобразить схемой:



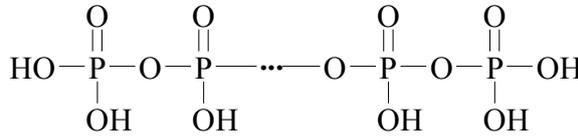
Однако четкого разделения этапов не происходит.

Графические формулы кислот фосфора(V).

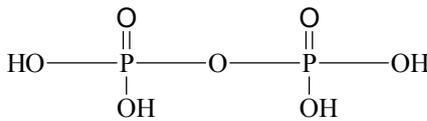
Структурной единицей всех кислот и их солей является тетраэдр  $PO_4$  за счет  $sp^3$  гибридизации АО P(V).



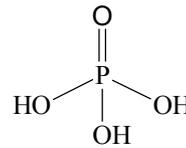
$(HPO_3)_n$



$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$

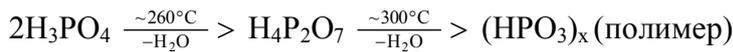


$H_4P_2O_7$



$H_3PO_4$

При нагревании  $H_3PO_4$  происходит дегидратация и полимеризация – процесс обратный процессу гидратации  $P_4O_{10}$ :



$H_3PO_4$

бц. гигр. кр.

$T_{пл}=42,3^\circ C$

$T_к=261^\circ C$

$d=1,88 \text{ г/см}^3$

$K_1=0,7 \cdot 10^{-2}$

$K_2=8 \cdot 10^{-8}$

$K_3=4,8 \cdot 10^{-13}$

$H_4P_2O_7$

стекловидная масса

$T_{пл}=61^\circ C$

$K_1=0.14$

$K_2=3 \cdot 10^{-2}$

$K_3= \sim 2 \cdot 10^{-6}$

$K_4= \sim 6 \cdot 10^{-9}$

$(HPO_3)_x$

стекловидная масса

$T_{пл}=40^\circ C$

Яд! Свертывает белок.

Растворимость солей в воде:

монозамещенные р.

дизам. р. Щ.М. и Щ.З.М.

трехзам. р. только Щ.М..

кислые р.

все

$M_4P_2O_7$  – р. только Щ.М.

только Щ.М.

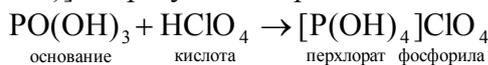
Кислоты фосфора(V) в отличие от  $HNO_3$  не обладают ни окислительными, ни восстановительными свойствами.

Сила кислот возрастает по ряду:



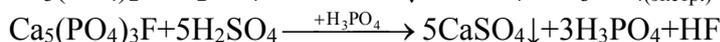
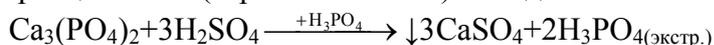
Амфотерность  $H_3PO_4$ .

В расплаве  $H_3PO_4$  наблюдается ионизация по схеме:  $2H_3PO_4 \rightleftharpoons [P(OH)_4]^+ + H_2PO_4^-$ , катион  $[P(OH)_4]^+$  образуется и при взаимодействии  $H_3PO_4 \equiv PO(OH)_3$  с сильными кислотами:

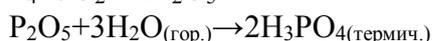
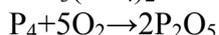
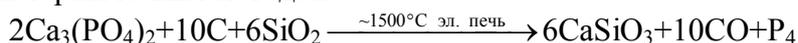


Получение  $H_3PO_4$ .

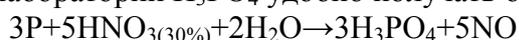
В промышленности ортофосфорную кислоту получают из фосфоритов и апатитов экстракционным (сернокислотным) методом:



Или термическим методом:



В лаборатории  $\text{H}_3\text{PO}_4$  удобно получать окислением фосфора  $\text{HNO}_3$ :



### Оксофосфаты (V).

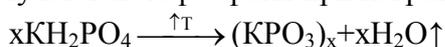
Различают ультрафосфаты, метафосфаты, полиоксофосфаты и ортооксофосфаты.

Ультраоксофосфаты – изучены недостаточно. Образуются при соотношениях  $0 < \text{M}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 \leq 1$ . В кристаллическом состоянии выделены только  $\text{CaO} \cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$  и  $2\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$ . Остальные ультраоксофосфаты – аморфные вещества. Ультрафосфаты построены из цепей и колец.

Метаоксофосфаты имеют состав  $\text{M}^{\frac{1}{2}} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1$ ,  $(\text{MPO}_3)_n$ , где  $n=3-8$ .  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$  и др. – бесцветные кристаллы, более растворимые в воде, чем соответствующие полиоксофосфаты.

В нейтральных водных растворах при  $25^\circ\text{C}$  устойчивы. В щелочных растворах кольцевые метафосфаты быстро превращаются в цепочечные полифосфаты.

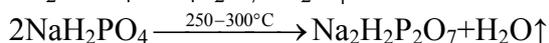
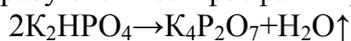
Получают метафосфаты при нагревании дигидроортофосфатов:



Полиоксофосфаты – соли полифосфорных кислот ( $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$   $n$  – степень поликонденсации).

Растворимы в воде только полифосфаты щелочных металлов. Под воздействием воды полифосфаты, особенно легко при нагревании, превращаются в ортофосфаты.

Образуются полифосфаты при дегидратации гидроортофосфатов:

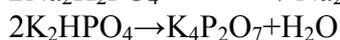
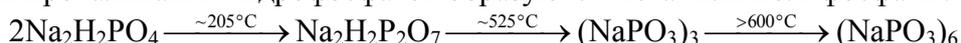


Ортофосфаты. Различают три типа:

1. Средние или трехзамещенные –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$ .
2. Двухзамещенные или гидрофосфаты –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CaHPO}_4$ .
3. Однозамещенные или дигидрофосфаты –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

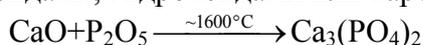
Однозамещенные растворимы в воде. Из средних и двухзамещенных растворимы в воде только соли щелочных металлов и аммония.

При прокаливании гидрофосфатов образуются мета- или полифосфаты:

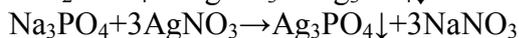


Средние, если катион устойчив, при прокаливании не изменяются.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $T_{\text{пл}}=1340^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   $T_{\text{пл}}=1610^\circ\text{C}$ .

При получении ортофосфатов используют реакции взаимодействия  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с оксидами, гидроксидами или карбонатами соответствующих металлов:

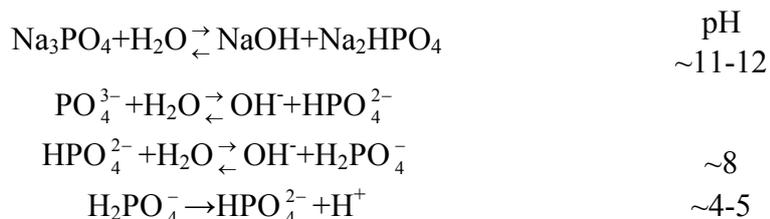


При получении трудно растворимых в воде фосфатов используют реакции обмена:



### Гидролиз оксофосфатов.

Ортофосфаты щелочных металлов в водных растворах подвергаются гидролизу (соли сильного основания и слабой кислоты). 1% растворы  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  имеют  $\text{pH}=12,1$ ;  $8,9$  и  $4,6$  соответственно.



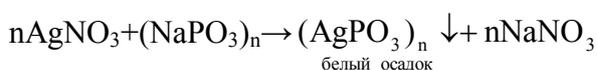
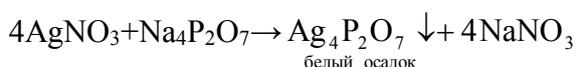
$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_1 \cdot K_2} = \frac{\sim 10^{-14}}{\sim 10^{-3}} = 10^{-11}$$

$K_{\text{гидр}} = 10^{-11} < K_1 \cdot K_2 = 10^{-3}$ , следовательно, среда раствора должна быть кислой.

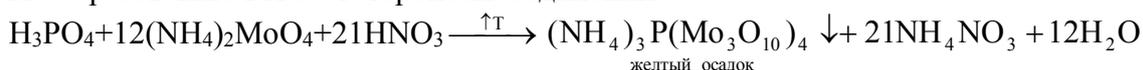
Обнаружение (анализ) фосфатов можно проводить, используя перечисленные ниже реакции:



2. По цвету осадков можно отличить ортофосфаты от ди- и метафосфатов:



3. По образованию ГПС – гетерополисоединений:

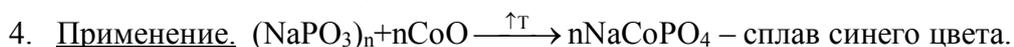


Известны и другие ГПС:



$\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_3(\text{V}_2\text{O}_6)_3]$  и многие другие.

ГПС образуются за счет замены атомов кислорода в предполагаемых фосфорных кислотах ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_7\text{PO}_6$  и др.) на кислородосодержащие группировки молибдена, вольфрама и др. металлов ( $\text{Mo}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$  и др.).



Подобные реакции используют для открытия кобальта, получения глазурей, окрашенных стекол, керамики.

#### Применение оксофосфатов.

Оксофосфаты (V) используются в различных областях. Например:

1. Метафосфаты лития, натрия, магния, стронция и др. металлов применяются в оптическом стекловарении.

Гексаметафосфат  $(\text{NaPO}_3)_6$  используется для умягчения воды (входит в состав стиральных порошков) и удаления накипи из паровых котлов.

2. Триполифосфат натрия  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  – компонент синтетических моющих средств; кормовых фосфатов для животноводства.

3. Кристаллы дигидроортофосфатов кальция и аммония  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  используют как пьезо- и сегнетоэлектрики.

4. Ортофосфорная кислота используется для получения удобрений, различных фосфоросодержащих реактивов, фармацевтических препаратов, кормовых концентратов, применяется в производстве вин и безалкогольных напитков, для создания защитных покрытий на металлах и т.д.

5. Ортофосфаты Ca,  $\text{NH}_4^+$  используют при производстве эмалей, стекол, огнестойких материалов, и фармацевтических препаратов. Для протезирования применяют керамические материалы на основе фосфата кальция.

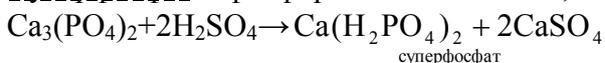
6. Основная область использования ортофосфатов – производство минеральных (фосфорных) удобрений.

## Фосфорные удобрения.

Фосфоритовая и апатитовая мука – измельченные фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  или апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ . Содержит 20 и более %  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

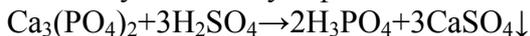
Недостаток – фосфорит и апатит труднорастворимы в воде и плохо усваиваются растениями.

Суперфосфат – фосфориты или апатиты, обработанные серной кислотой:



Суперфосфат – ценное удобрение,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  хорошо растворим в воде и фосфор легко усваивается растениями. Недостаток – наличие балласта –  $\text{CaSO}_4$ .

Двойной суперфосфат. Получение включает две стадии: вскрытие фосфорита серной кислотой и удаление сульфата кальция:

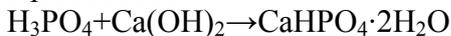


Обработка фосфорной кислотой новой порции фосфорита:

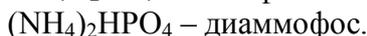


Двойной суперфосфат содержит ~ 40-45%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и не содержит балласта.

Преципитат:



Аммофосы – продукты нейтрализации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  аммиаком:



Аммофос содержит ~44%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и ~11% азота, диаммофос содержит ~55%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и ~20% азота.

Азофоска (нитрофоска). Содержит три полезных компонента – азот, фосфор и калий.

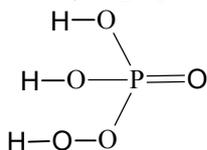
Сплавляют смесь:



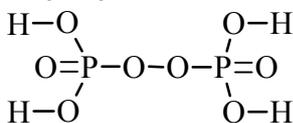
Томасшлак (фосфатшлак)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$  – измельченный шлак – побочный продукт переработки на сталь чугуна, содержащего фосфор. Содержит ~ 10-20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

## Пероксофосфорные кислоты.

1. Пероксофосфорная кислота:



2. Пероксолифосфорная кислота:

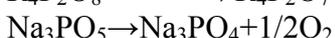
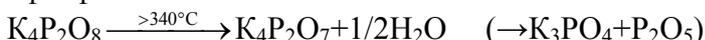


Соль  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_8$  – твердое кристаллическое вещество, устойчива до 340°C.

3.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$  более сильная кислота ( $K_1=2$ ,  $K_2=3 \cdot 10^{-1}$ ,  $K_3=7 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_4=2 \cdot 10^{-8}$ ), чем  $\text{H}_3\text{PO}_5$  ( $K_1=8 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2=3 \cdot 10^{-6}$ ,  $K_3=2 \cdot 10^{-13}$ ).

4. Кислоты и их соли – сильные окислители.  $\text{H}_3\text{PO}_5$  более сильный окислитель, чем  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ .

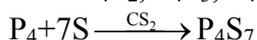
5. При нагревании пероксофосфаты разлагаются с образованием диортофосфатов и ортофосфатов:



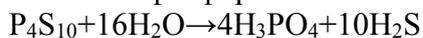
## Соединения с серой.

1. Сульфиды фосфора получают при сплавлении фосфора (лучше красного) с серой в атмосфере  $\text{CO}_2$  или испаряя раствор фосфора и серы в  $\text{CS}_2$ .

В зависимости от соотношения исходных компонентов образуются сульфиды различного состава:  $P_4S_2$ ,  $P_4S_3$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_6$ ,  $P_4S_7$ ,  $P_4S_{10}$ :



2. Наиболее изучены  $P_4S_3$ ,  $P_4S_7$  и  $P_4S_{10}$ .  $P_4S_n$  – желтые кристаллические вещества, нерастворимые в воде, но необратимо гидролизующиеся с образованием  $H_2S$  и оксокислоты фосфора:

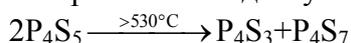


При СУ в сухом воздухе устойчивы. В инертной атмосфере (например в  $CO_2$ ) кипят без разложения. Температуры плавления и кипения сравнительно высокие:

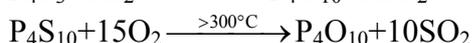
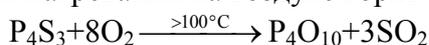
	$P_4S_2$	$P_4S_3$	$P_4S_5$	$P_4S_6$	$P_4S_7$	$P_4S_9$	$P_4S_{10}$
$T_{\text{пл}}, ^\circ C$	46	174	162(р.)	232(р.)	308	250(р.)	288
$T_{\text{к}}, ^\circ C$		408			523		514

По строению  $P_4S_6$  и  $P_4S_{10}$  подобны  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$ .

При нагревании без доступа воздуха разлагаются:



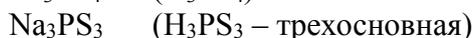
При нагревании на воздухе горят с образованием  $P_4O_{10}$  и  $SO_2$  ( $P_4S_3$  уже при  $\sim 100^\circ C$ ):



3. Сульфиды фосфора образуют комплексные соединения при взаимодействии с сульфидами щелочных металлов:

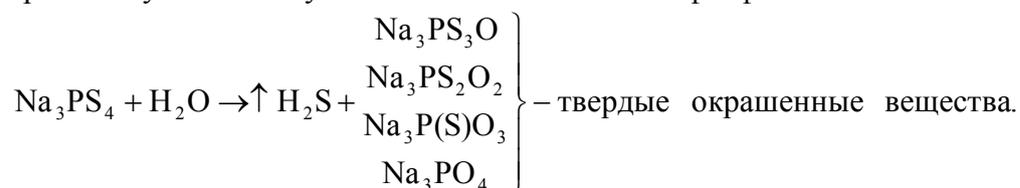


Соли тиофосфорной  $H_3PS_4$  и тиофосфористой  $H_3PS_3$  кислот можно получить при нагревании смеси щелочного металла с фосфором и серой:



Тиофосфаты щелочных металлов растворимы в  $H_2O$ .

Большинство тиофосфатов нерастворимы в воде, но подвержены гидролизу, в результате которого могут быть получены смешанные оксо-тиофосфаты:



Для  $H_3P(S)O_3$  найдены значения  $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$  и  $K_3 = 2 \cdot 10^{-11}$ .

**Применение.**  $P_4S_3$  используется для изготовления спичек, воспламеняющихся при трении о любую поверхность.  $P_4S_n$  применяют для борьбы с коррозией.

### Галогениды.

1. Известны  $PF_3$  ( $G=F - I$ ),  $PCl_3$  ( $G=F - I$ ),  $POF_3$  ( $G=F - I$ ),  $PSCl_3$ ,  $P_2Cl_4$ ,  $P_2I_4$ , смешанные  $PF_4Cl$ ,  $PF_3Cl_2$ ,  $PF_2Cl_3$ ,  $PCl_4F$ ,  $PF_2Cl$ ,  $PF_2Br$ ,  $PF_2I$ ,  $PBr_2$  и др.

Ниже приведены некоторые характеристики  $PF_3$ ,  $PCl_3$  и  $POF_3$ :

	$PF_3$	$PCl_3$	$PBr_3$	$PI_3$
Цвет, АС (СУ)	бц. г.	бц. ж.	бц. ж.	красн. кр.
$d, \text{ г/см}^3$	4,193 г/л (н.у.)	1,5567 (20°C)	2,852 (15°C)	4,18
$T_{\text{пл}}, ^\circ C$	-151,5	-90,34	-41,5	61,0
$T_{\text{к}}, ^\circ C$	-101,8	75,3	173,3	>200 разл.
$-E_{\text{р-г}}, \text{ кДж/моль}$	-490	-306	-264	-184
$\Delta H_{\text{ф}}^0, \text{ кДж/моль}$	-790,78	-338,9	-198,74	-46
$\Delta G_{\text{ф}}^0, \text{ кДж/моль}$	-956	-312	-177	46

	PF <sub>5</sub>	PCl <sub>5</sub>	PBr <sub>5</sub>	PI <sub>5</sub>
Цвет, АС (СУ)	бц. г.	бел. тв. в-во.	желт.-оранж. кр.	черн. кр.
d, г/см <sup>3</sup>	5,805 г/л (н.у.)	2,11	3,57	
T <sub>пл</sub> , °С	-93,75	166,8 (разл.)	106 (разл.)	40
T <sub>к</sub> , °С	-84,55	159 (субл.)	>100 (разл.)	
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-1595,78	-463,17	-276,14	
ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-1593	-436	-229	

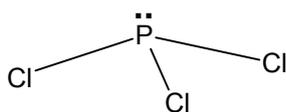
	POF <sub>3</sub>	POCl <sub>3</sub>	POBr <sub>3</sub>	POI <sub>3</sub>	PSCl <sub>3</sub>
Цвет, АС (СУ)	бц. г.	бц. ж.	бц. кр.	фиол. кр.	бц. ж.
d, г/см <sup>3</sup>		1,645			1,63
T <sub>пл</sub> , °С	-39,8	1,25	55,0	50	-35
T <sub>к</sub> , °С	-39,4	105,8	192		125
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-1087,84	-631,78	-479,49		

↑ d, T<sub>пл</sub>, T<sub>к</sub>, гидролиз  
↓ устойчивость

## 2. Строение молекул галогенидов фосфора пирамидальное:

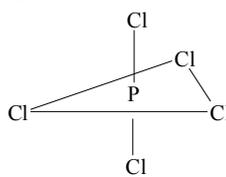
РГ<sub>3</sub> – тригональная пирамида (ТрП),

РГ<sub>5</sub> – тригональная бипирамида (ТрБП)



PCl<sub>3</sub>

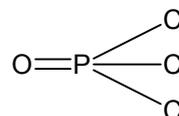
sp<sup>3</sup> гибрид. с учетом s<sup>2</sup> пары e<sup>-</sup> атома Р



PCl<sub>5</sub>

sp<sup>3</sup>d<sup>1</sup> гибрид.

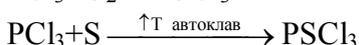
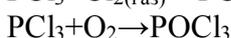
Оксогоалогениды РОГ<sub>3</sub> имеют тетраэдрическое строение:



кристаллы  
2PCl<sub>5</sub> ≡ PCl<sub>4</sub><sup>+</sup> PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>  
PBr<sub>5</sub> ≡ PBr<sub>4</sub><sup>+</sup> Br<sup>-</sup>  
PCl<sub>4</sub>F ≡ PCl<sub>4</sub><sup>+</sup> F<sup>-</sup>

## 3. Химические свойства.

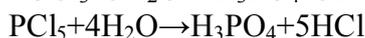
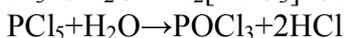
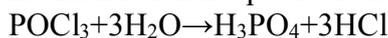
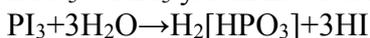
Высокая химическая активность, кислоты Льюиса. РГ<sub>3</sub> легко окисляются:



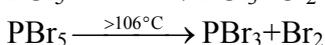
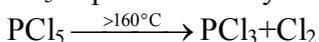
Благодаря координационной ненасыщенности характерны реакции присоединения с образованием соединений типа PCl<sub>3</sub>·BF<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>·AlCl<sub>3</sub>, POCl<sub>3</sub>·BCl<sub>3</sub> и комплексных соединений: PF<sub>5</sub>+KF→K[PF<sub>6</sub>] (за счет d АО фосфора); [Ni(PCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (за счет АО никеля и электронных пар фосфора).

PCl<sub>5</sub> взаимодействует с NH<sub>4</sub>Cl с образованием фосфонитрилхлоридов (PNCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Галогениды легко гидролизуются благодаря образованию оксофосфатов. По ряду PF<sub>3</sub> – PI<sub>3</sub> и PF<sub>5</sub> – PBr<sub>5</sub> уменьшается прочность связи Р-Г и возрастает склонность к гидролизу:

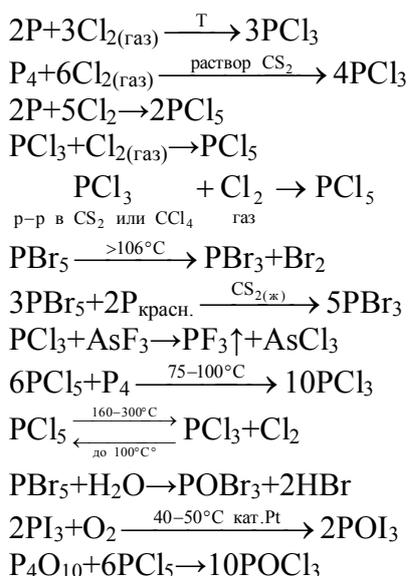


РГ<sub>5</sub> термически неустойчивы:



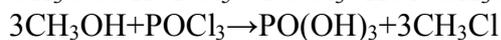
PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> – токсичны, раздражают дыхательные пути, глаза, в жидком виде вызывают ожоги.

4. Получение галогенидов фосфора осуществляют прямым взаимодействием элементов, а так же используют реакции:



## 5. Применение.

5.1. PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub> – хлорирующие реагенты в органическом синтезе:



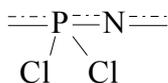
5.2. PCl<sub>3</sub> – исходное вещество для получения пентагалогенидов, оксигалогенидов, фосфористой кислоты, фосфорорганических соединений.

5.3. PCl<sub>5</sub> применяют в производстве красителей, инсектицидов, лекарственных веществ, в качестве катализатора в органическом синтезе.

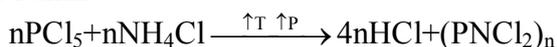
5.4. POCl<sub>3</sub> – исходный реактив для получения инсектицидов, экстрагентов (ТБФ и др.), ионообменных смол, негорючих гидравлических жидкостей и т.д.

## Фосфонитрилхлориды.

Соединения, содержащие группу

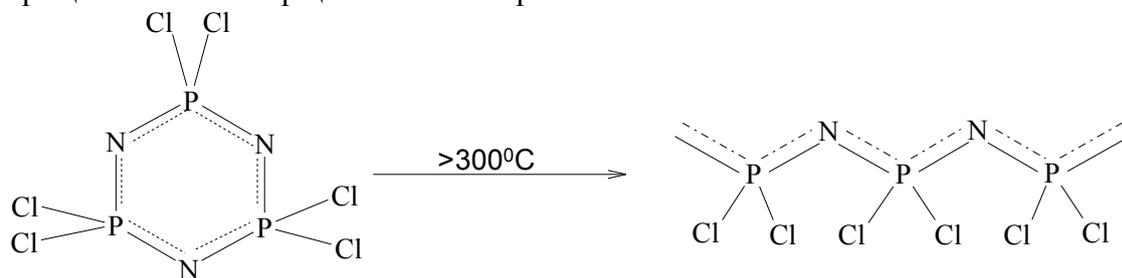


1. Образуются при взаимодействии PCl<sub>5</sub> с NH<sub>4</sub>Cl при нагревании и повышенном давлении:



2. (PNCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> – фосфонитрилхлориды, в зависимости от условий синтеза имеют циклическое или цепочечное строение с различной степенью полимеризации.

При 120-150°C образуется циклический (PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, который при нагревании выше ~ 300°C, превращается в полимер цепочечного строения:



P – sp<sup>3</sup> гибридизация, N – sp<sup>2</sup>.

T<sub>пл</sub> = 114°C

Аналог бензола. Используют для получения термостойких лаков, клеев.

Устойчив к кислотам и щелочам, н.р. H<sub>2</sub>O.

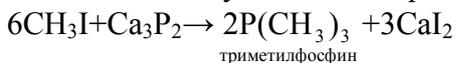
Напоминает каучук. «Неорганический каучук», но нестабилен во времени и подвержен гидролизу.

## Фосфорорганические соединения.

Известно большое число органических соединений фосфора. Они широко используются в органическом синтезе, сельском хозяйстве, химической технологии и в медицине.

Соединения азота и фосфора – основа жизнедеятельности растительных и животных организмов. Ниже приведены некоторые фосфорорганические соединения (соединения со связями фосфор – углерод).

1. В 1846г. был осуществлен первый синтез фосфиновых производных :

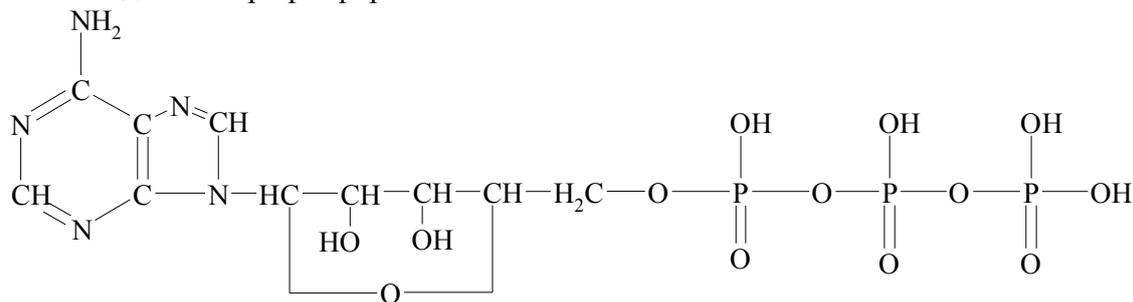


2. Известны  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  – трифенилфосфин,  $T_{\text{пл}}=79^\circ\text{C}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$  – пентафенилфосфин – сильные доноры электронов. Используются в органическом синтезе, в координационной химии ( $[\text{Ni}:\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ ) и в других областях.

3.  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$  – ТБФ – трибутилфосфат (три-н-бутиловый эфир ортофосфорной кислоты) – бесцветная жидкость. Используется в процессах экстракции из нитратных растворов различных металлов (U, Ce, Th, Zr, Hf, Pu, РЗЭ и др.)

4. Препараты, используемые в медицине:

АТФ – аденозинтрифосфорная кислота:

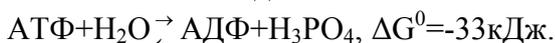


остаток пурина

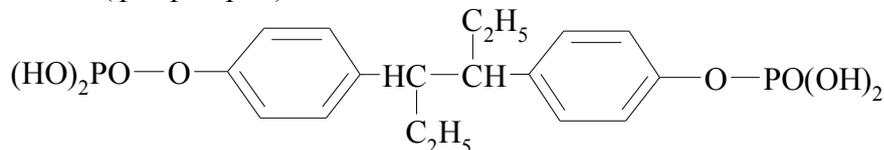
остаток рибозы

остаток трифосфорной кислоты

аденозин

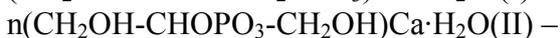


Хован (фосфэстрол):



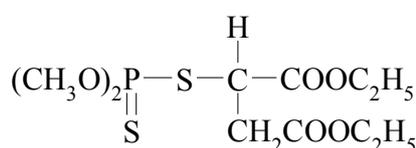
Тетранатриевая соль – средство для лечения рака предстательной железы.

Кальция глицерофосфат (соли глицеринмонофосфорной кислоты):

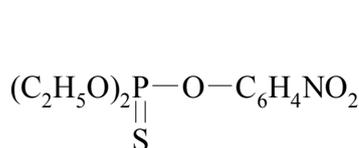


общеукрепляющее и тонизирующее средство при упадке сил и истощении нервной системы.

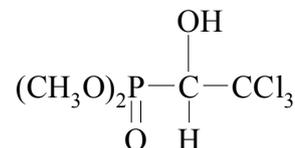
5. Препараты (инсектициды) используемые для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве:



карбофос

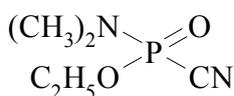


тиофос

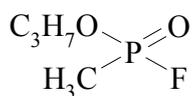


хлорофос

6. Отравляющие вещества (ОВ) нервно-паралитического типа:



табун



зарин

## **6.4. МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ.**

### **6.4.1. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.**

Соединения As, Sb, Bi известны с глубокой древности.

#### **Мышьяк.**

1. Аристотель (IV в. д.н.э.) упоминает золотисто-желтый  $As_2S_3$  и ядовитый белый  $As_2O_3$ .
2. В трудах Диоскорида (римский врач, I в. н.э.) упоминается о прокаливании сернистого мышьяка.
3. В записях Зосима из Панополиса (др. греческий ученый (III-IV в.)) упоминается о металлическом мышьяке.
4. Олимпиодорус (V в. н.э.) описал получение белого мышьяка обжигом сульфида.
5. В VIII в. Гебер (араб. алхимик) получил трехокись мышьяка  $As_2O_3$ .
6. В средние века, при переработке мышьяксодержащих руд, было обнаружено выделение белого ядовитого дыма ( $As_2O_3$ ), получившего название рудного дыма.
7. Получение металлического мышьяка (примерно 1250г.) приписывают немецкому алхимику Альберту Великому (Альберту фон Больштедту), хотя греческие и арабские химики, по-видимому, получали мышьяк обжигом  $As_2O_3$  с органическими веществами раньше Больштедта.
8. Начало XVI в. Парацельс (Филлип Адреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм) врач, естествоиспытатель, один из основателей иатрохимии открыл  $H_3AsO_4$ .
9. 1733г. Г. Брандт (Швеция) установил, что «белый мышьяк» является оксидом  $As_2O_3$ , выделил из него элементарный серый мышьяк и описал его свойства.
10. 1760г. Луи Клод Коде (Франция) получил первое органическое соединение мышьяка  $[(CH_3)_2As]_2O$  – жидкость Коде или окись «какодила».
11. 1775г. Карл Вильгельм Шееле (Швеция) получил  $H_3AsO_3$  и  $H_3As$ .
12. 1789г. Антуан Лоран Лавуазье (Франция) признал мышьяк элементом.
13. Название мышьяк от русск. мышь и яд. Лат. Arsenicum (As) – от греч. «арсеникон» - золотисто-желтый; по цвету минерала аурипигмента  $As_2S_3$ .

#### **Сурьма.**

1. ~ 3000 лет д.н.э. в Вавилоне (г. в Месопотамии к ю.-з. от Багдада) изготавливали сосуды из сурьмы. Возможно использовали  $Sb_2S_3$  в качестве черной краски для бровей (точная дата не установлена).
2. Латинское название «stibium», относящееся к минералу сурьмяный блеск  $Sb_2S_3$ , встречается в сочинениях Плиния старшего (23 или 24-79г.г., Рим).
3. XIV –XV в.в. западные химики (Василий Валентин, Парацельс) выделили сурьму по реакции:  $Sb_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{T} 3FeS + 2Sb$ ; и признали ее за металл. Использовали соединения сурьмы в качестве косметических и лечебных препаратов.
4. Середина XVI в. Немецкий металлург Агрикола (Георг Бауэр – 1494-1555) указывал на использование сплава олова с сурьмой в качестве типографского сплава.
5. 1604г. В книге «Триумфальная колесница антимония» описаны способы получения сурьмы, ее сплавов, соединений и препаратов.
6. 1735г. Г. Брандом (Швеция) дан обзор методов получения сурьмы в чистом виде.
7. Название сурьма от турецкого «сюрме» - чернить брови, черная краска для бровей и ресниц. Латинское Stibium (Sb) от греческого «стиби» - черная метка (от черной модификации  $Sb_2S_3$ ). Устаревшее латинское Antimonium от «антимоний» - алхимическое название минерала стибнит  $Sb_2S_3$ .

#### **Висмут.**

1. По-видимому, еще в древности люди были знакомы с самородками висмута, но принимали их за разновидности сурьмы, свинца или олова.
2. XV-XVII в.в. в Европе многие авторы упоминают Bi, путая его с Pb, Sn, Sb. В XVI в. использовали в качестве желто-коричневой краски  $Bi_2O_3$ , а  $BiONO_3$  применяли как косметическое средство (испанские белила).

Первые сведения о металлическом висмуте, о его добыче и переработке содержатся в трудах (~1529г.) крупнейшего немецкого металлурга и минеролога Георга Агриколы. Но за самостоятельный элемент висмут не признавался до XVIII века.

3. Индивидуальность висмута как элемента установил И. Потт (немецкий химик) только в 1739г.

4. Название висмут от немецкого «*вайсмуттер*» - белое вещество. Латинское Bismuthum (Bi) – от «*бисмут*» - латинизированный алхимический вариант нем. вайсмуттер.

5. Символ элемента Bi впервые введен в 1819г. шведским химиком Берцелиусом.

#### 6.4.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

Основные характеристики элементов приведены в таблице 6.1.

1. ЭК.  $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$   $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$   $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$   
 ЭК валентных электронов As - Bi подобны ЭК фосфора  $ns^2np^3nd^0$ . Отличие проявляется в появлении дополнительных экранирующих слоев электронов: у As полностью заполненный  $3d^{10}$  уровень, у Sb –  $4d^{10}$ , а у Bi –  $4f^{14}$  и  $5d^{10}$ . Это приводит к усилению металлических свойств от As к Bi и CO +V у сурьмы становится более устойчивой, чем у As и особенно Bi.

2. СО.

As			Sb				Bi			
- III,	III,	V	- III,	III,	IV	V,	- III,	III,	IV,	V
H <sub>3</sub> As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> Sb	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> Bi	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Устойчивость Э(-III):			As → ↓ Bi, соединения Э(-III) – сильные восстановители → Э(III)							
Устойчивость Э(III):			As → ↑ Bi, Bi(III) стабилен ( $6s^2$ устойчива)							
Устойчивость Э(V):			As → ↓ Bi, Э(V) – окислитель, Bi(V) – сильный окислитель							

3. Атомные радиусы сравнительно большие:

0,125 As → ↑ 0,155 Bi.

ЭИ. относительно низкие: 9,8 As → ↓ 7,3 Bi.

ЭО. средняя у As (2,2) и ниже средних значений у Sb (1,8) и Bi (1,7), As → ↓ Bi.

4. Особенности элементов. От As к Bi наблюдается усиление металлических свойств. Если у As сильно проявляются неметаллические свойства, то у Bi – металлические свойства преобладают. As, Sb, Bi относят к полуметаллам. Усиление металлических свойств от As к Bi четко проявляется при взаимодействии элементов с концентрированной HNO<sub>3</sub>. Если As и Sb взаимодействуют как НМ, то Bi – как металл (продукты взаимодействия: H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, HSbO<sub>3</sub>, (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O) и Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Усиление металлических свойств от As к Bi проявляется и в характере аллотропных модификаций: для As и Sb характерны как НМ так и М модификации, то у Bi известны лишь металлические формы.

5. Модификации простых веществ.

Наиболее стабильными модификациями являются α-ромбоэдрические металлические модификации (α-As, α-Sb серого цвета и α-Bi серовато-беловатого цвета с красноватым оттенком на изломе), имеющие слоистое строение типа R<sub>черн.</sub>. При этом каждый атом

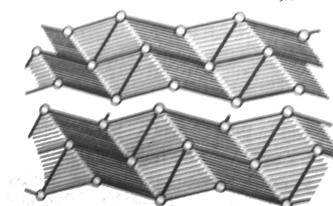


Рис.5.1 Слоистая структура мышьяка, сурьмы, висмута

пирамидально связан с тремя ближайшими другими атомами в слое и тремя атомами другого слоя. Расстояния Э—Э в слое короче расстояний Э—Э между слоями (0,250 и 0,333 нм для мышьяка). Разность между этими величинами заметно уменьшается при переходе к висмуту (Bi—Bi в слое 0,310 и 0,347 нм между слоями, разность 0,037, для As 0,083).

Происходит выравнивание связей, что характерно для металлов.

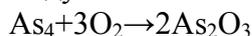
В отсутствии воздуха пары As и Bi состоят из молекул Э<sub>4</sub>, а пары Bi в основном из молекул Bi<sub>2</sub>. При дальнейшем нагревании паров As и Sb наблюдается их диссоциация:



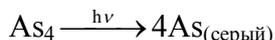
Молекулы Э<sub>4</sub> и Э<sub>2</sub> подобны соответствующим молекулам фосфора Р<sub>4</sub> (тетраэдр) и Р<sub>2</sub> (Р≡Р как N<sub>2</sub>). Энергии диссоциации Э<sub>2</sub> (кДж/моль) по мере возрастания радиуса элемента уменьшаются по ряду N<sub>2</sub> (945,58) – Р<sub>2</sub> (489,53) – As<sub>2</sub> (384,93) – Sb<sub>2</sub>(301,25) – Bi<sub>2</sub> (196,65).

При быстром охлаждении паров мышьяка можно получить неметаллическую модификацию – желтый мышьяк As<sub>4</sub>, подобный по строению белому фосфору Р<sub>4</sub>.

As<sub>4</sub> имеет плотность 2,0 г/см<sup>3</sup>, хорошо растворим в CS<sub>2</sub> (~ 8% при 20°C), легко окисляется на воздухе:



Под действием света переходит в серую форму:



При возгоне As в атмосфере водорода образуется аморфный черный мышьяк (d=4,7 г/см<sup>3</sup>). As<sub>черн.</sub> устойчив на воздухе, но при 270-290°C переходит в серую форму.

Подобные модификации имеет и сурьма:

	Sb <sub>4</sub> желт.	Sb <sub>черн.</sub>	Sb <sub>серая (металл)</sub>
d, г/см <sup>3</sup>		5.3	6.69

Желтая и черная сурьма менее устойчивы, чем соответствующие формы мышьяка, и легко переходят в серую металлическую форму.

As<sub>4</sub> и Sb<sub>4</sub> менее устойчивы, чем Р<sub>4</sub> бел.

Висмут – металл и не образует неметаллических модификаций. При высоких температурах и давлениях получены 4 модификации, которые мало изучены.

Особенность Bi – уменьшение объема при плавлении.

В таблице 6.2 приведены характеристики α-модификаций As, Sb и Bi.

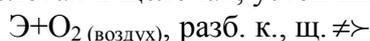
Таблица 6.2. α-модификации As, Sb и Bi.

Элемент		As	Sb	Bi
АС при СУ		Хрупкие твердые вещества сероватого металлического цвета		Хрупкий серебристо-белый с красноватым оттенком металл
d, г/см <sup>3</sup>		сравнительно тяжелые d → ↑		
		5,78	6,69	9,75
d <sub>(ж)</sub> , г/см <sup>3</sup> при T <sub>пл</sub>			6,48	10,05
T <sub>пл</sub> , °C		легкоплавкие (особ. Bi), T <sub>пл</sub> . → ↓		
		817(p.)	630,7	271,4
T <sub>к</sub> , °C		615(субл.)	1635	1560
КР		РЭ (изоморфные) тип Р <sub>черн.</sub>		
Э-Э, нм	Внутри слоя	0,250	0,290	0,310
	Между слоями	0,333	0,336	0,347
	Δ Э—Э	0,083	0,046	0,037
		→ выравнивание связей Э—Э, усиление металлических свойств		
ΔE, эВ		1.2	0.12	металл
		полупроводники		при ↑T и P получено 4 модификации

#### Химические свойства.

1. As, Sb, Bi – элементы средней химической активности. В ряду напряжений находятся между H и Cu (-H, Bi, Sb, As, Cu-)  $\varphi_{\text{Э}^{3+}/\text{Э}}^0$ , V = 0.3(As), 0.24(Sb), 0.2(Bi).

2. **СУ:** Относительно инертны, практически нерастворимы в воде, разбавленных кислотах и щелочах, устойчивы на воздухе:

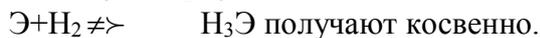
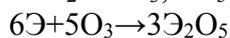
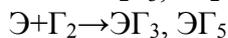
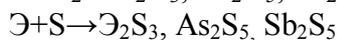
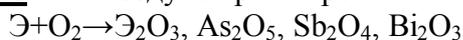


As на воздухе тускнеет, очень медленно окисляется с образованием As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который не защищает от дальнейшего окисления. Bi покрывается защитной пленкой Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Взаимодействуют с галогенами с образованием ЭГ<sub>3</sub>, ЭГ<sub>5</sub> (AsF<sub>5</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SbBr<sub>3</sub>, SbBr<sub>5</sub>, SbI<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>).

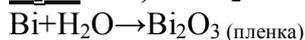
3. **↑Т:** При нагревании химически активные, взаимодействуют с НМ в качестве восстановителей и с М в качестве окислителей:

**НМ:** На воздухе при нагревании выше T<sub>пл</sub> легко сгорают:

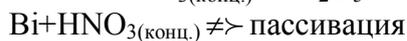
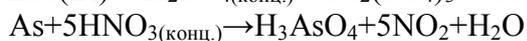
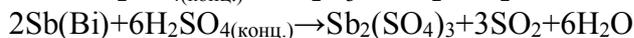
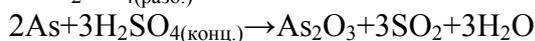
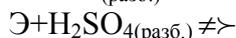
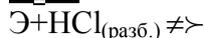


**М:** Э + М → ИМС (M<sub>3</sub><sup>I</sup>Э, M<sub>3</sub><sup>II</sup>Э<sub>2</sub>, M<sup>II</sup>Э, M<sup>III</sup>Э и др.), сплавы, твердые растворы.

4. **Н<sub>2</sub>O:** As, Sb + H<sub>2</sub>O ≠

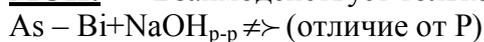


5. **Н<sub>n</sub>A:** Взаимодействуют только с кислотами-окислителями.



При взаимодействии с кислотами четко проявляется усиление металлических свойств от As к Bi. Если As взаимодействует как НМ, Sb как НМ и М, то Bi только как металл!

6. **МОН:** Взаимодействует только As и в присутствии окислителя.



**Нахождение в природе.** As, Sb, Bi – довольно распространенные элементы. Кларки (%) 1,5·10<sup>-4</sup> As, 0,2·10<sup>-4</sup> Sb, 0,048·10<sup>-4</sup> Bi. Встречаются в основном в сульфидных полиметаллических рудах и в самородном состоянии (редко).

**Основные минералы:** FeAsS мышьяковый колчедан (арсенопирит), CoAsS кобальтовый блеск, NiAsS мышьяковоникелевый колчедан, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> аурипигмент, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> реальгар, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> сурьмяный блеск (антимонит), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> валентинит, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сервантит, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O стибиокинит, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> висмутовый блеск (бисмутинит), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> висмутовая охра (бисмит).

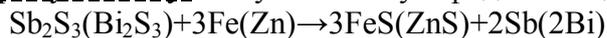
**Получение:**

**Мышьяк** получают термоллизом арсенопирита:

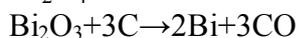
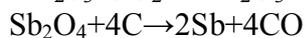
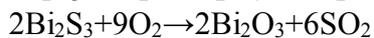
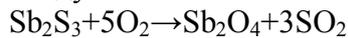


Или восстановлением As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующегося при окислительном обжиге полиметаллических руд: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C → 2As + 3CO

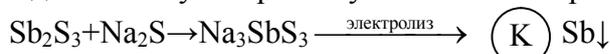
**Сурьму и висмут** получают из сульфидов методом металлотермии:



Или ведут окислительный обжиг сульфидов, а затем восстанавливают оксиды углеродом:

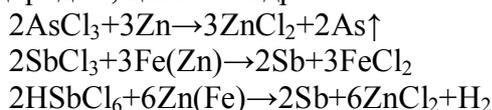


Иногда используют при получении Sb электролиз тиосульфатных растворов:



Для получения высокочистой сурьмы используют зонную плавку, направленную кристаллизацию, вакуумную пересублимацию.

После обжига полиметаллических руд образуются сплавы, которые хлорируют. Летучие хлориды As, Sb, Bi отгоняют, подвергают дистилляции, а затем восстанавливают водородом, цинком и др.:



#### Применение.

1. Основная область применения металлов As, Sb, Bi – различные сплавы. As и Sb повышают твердость и химическую устойчивость сплавов.

2. Мышьяк – сплавы со свинцом и медью.

Сурьма – подшипниковые сплавы – баббиты (Pb, Sn, Cu, Sb (6-22%); типографские сплавы (Pb, Sn, Sb и др.). Увеличивает объем при твердении, что обеспечивает хорошее заполнение форм.

As, Sb – являются добавками в свинцовые пластины для аккумуляторов.

3. Висмут – легкоплавкие сплавы используют в качестве сигнальных противопожарных, в автоматических огнетушителях; и в качестве припоев.

Сплав Вуда,  $T_{\text{пл.}} = 65-70^\circ\text{C}$ , содержит(%): 50 Bi, 25 Pb, 12,5 Sn, 12,5 Cd.

Bi используют и в качестве теплоносителя в ядерной энергетике и др. областях.

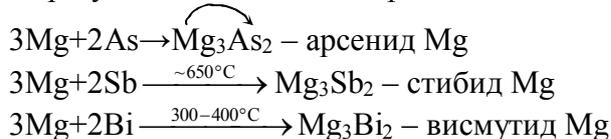
#### 6.4.3. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

##### Соединения с металлами – металлиды.

1. Менее характерны, чем для азота и фосфора.

2. Различают три основных вида в зависимости от типа химических связей: ионные (солеобразные) - элементов IA и IIA групп, ковалентные – элементов IIIA и IIIB групп (Zn, Cd, Hg) и металлического типа – переходных металлов.

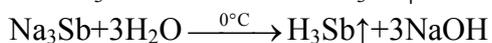
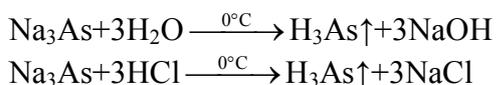
3. Образуются из элементов при повышенных температурах. Например:



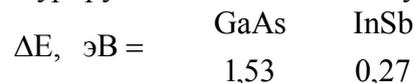
4. Ионные (солеобразные) имеют состав соответствующий формальным валентностям:  $\text{M}_3\text{Э}$  (M=Li – K; Э=As, Sb, Bi);  $\text{Mg}_3\text{Э}_2$  (Э=As, Sb, Bi),  $\text{Ca}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ .

Известны соединения и нестехиометрического состава. Например:  $\text{M}_3\text{As}_{11}$  (m=Li – K),  $\text{SrAs}_3$ ,  $\text{SrAs}_4$ ,  $\text{CaAs}_2$ ,  $\text{ZnAs}_2$ ,  $\text{CsSb}$ ,  $\text{M}_2\text{Sb}$  (M=Li – K),  $\text{Li}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{M}_4\text{Sb}_7$ ,  $\text{M}_2\text{Sb}_4$ ,  $\text{LiSb}_2$ ,  $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$ ,  $\text{Ba}_3(\text{Sb}_7)_2$ ,  $\text{ZnSb}$ ,  $\text{CdSb}$ ,  $\text{MBi}$ ,  $\text{M}_2\text{Bi}_4$  (M=Li – K),  $\text{Ca}_{11}\text{Bi}_{10}$  и др.

Солеобразные металлиды – химически активные вещества, подвержены гидролизу и легко разлагаются кислотами:



5. Ковалентные соединения с Э IIIA гр. известны только одного состава – MЭ: AlAs, GaAs, InAs, AlSb, GaSb, InSb – полупроводники, и широко используются в этом качестве (конкурируют с типичными полупроводниками – Ge и Si).



Висмут, сурьма и мышьяк образуют соединения состава  $\text{LnЭ}$  (Ln – лантаниды).

6. Металлоподобные металлиды переходных металлов имеют в большинстве случаев нестехиометрический состав с той или иной областью гомогенности. Например: TiAs, ZrAs, NiAs, FeAs, CoAs, VAs, CrAs,  $\text{V}_5\text{As}_3$ ,  $\text{FeAs}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Ti}_4\text{Sb}$ ,  $\text{TiSb}$ ,  $\text{TiSb}_2$ ,  $\text{CoSb}$ ,  $\text{CoSb}_2$ ,  $\text{NiSb}$ ,  $\text{NiSb}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ,  $\text{U}_3\text{Bi}_4$ ,  $\text{PtBi}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Bi}$ .

Bi не образует висмутидов с Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe, Co, Ni.

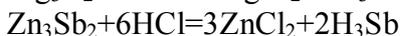
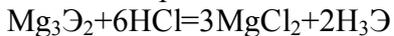
Металлоподобные арсениды, стибида и висмутиды обладают электронной проводимостью, имеют металлический вид, высокие температуры плавления.

### Гидриды.

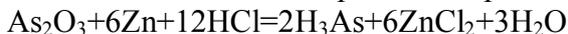
1. As, Sb, Bi – непосредственно с водородом не реагируют:  $As(Sb, Bi)+H_2 \neq \text{>}$ .

2. Гидриды ЭН<sub>3</sub> получают косвенно:

действием разбавленных кислот на арсениды, стибиды и висмутиды:



Восстановлением атомарным водородом растворимых соединений:



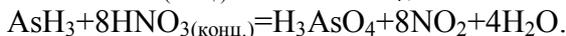
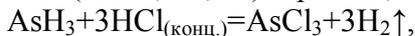
3. Свойства Н<sub>3</sub>Э. Ниже приведены характеристики соединений с водородом элементов VA группы:

	H <sub>3</sub> N	H <sub>3</sub> P	H <sub>3</sub> As	H <sub>3</sub> Sb	H <sub>3</sub> Bi
	аммиак	фосфин	арсин	стибин	висмутин
	бц. г., резкий запах	бесцветные газы, чесночный запах, очень ядовитые			
Э–Н, нм	0,101	0,142	0,152	0,170	
∠ НЭН	107°	93,5°	92°	91°	22°
EЭ–Н, кДж/моль	380	323	281	256	
T <sub>пл</sub> , °C	-78	-133	-116	-88	
T <sub>к</sub> , °C	-33	-88	-62	-18	
ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	-26,2	-9,6	+67	+147	

→ ↓ устойчивость, роль sp<sup>3</sup> гибридизации, донорная активность, способность к реакциям присоединения

↑ восстановительная активность

4. ЭН<sub>3</sub> (Э=As, Sb, Bi) н.р. H<sub>2</sub>O, H<sub>n</sub>A<sub>(разб.)</sub>, разлагаются концентрированными кислотами:



5. Арсин, стибин и висмутин легко разлагаются при нагревании (H<sub>3</sub>Bi даже при комнатной температуре). При пропускании ЭН<sub>3</sub> через нагретую стеклянную трубку на внутренней стороне трубки образуется зеркало с металлическим блеском. Распад арсина лежит в основе обнаружения As в судебной экспертизе (реакция Марше):



Мышьяковое зеркало (в отличие от сурьмяного и висмутового) легко растворяется в растворе NaOCl:



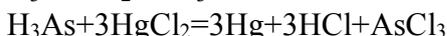
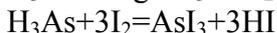
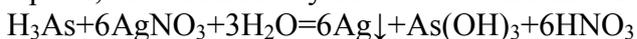
6. На воздухе ЭН<sub>3</sub> сгорают с образованием оксидов Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $2ЭН_3+3O_2=Э_2O_3+3H_2O$

7. Устойчивость ионов ЭН<sub>4</sub><sup>+</sup> резко уменьшается от азота к висмуту:



Если NH<sub>4</sub><sup>+</sup> устойчив, а PH<sub>4</sub><sup>+</sup> образуется лишь с сильными донорами протонов (HClO<sub>4</sub>, HI), то AsH<sub>4</sub><sup>+</sup> обнаружен лишь в растворе с помощью ИК спектра, а возможность образования ионов SbH<sub>4</sub><sup>+</sup> и BiH<sub>4</sub><sup>+</sup> не подтверждена.

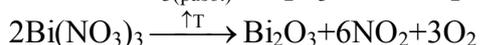
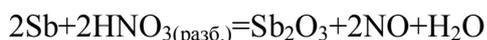
8. Арсин, стибин и висмутин – более сильные восстановители, чем аммиак:



### Оксиды Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

1. Образуются из элементов (ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup><0) при нагревании. Кроме того, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получают при окислении сурьмы разбавленной HNO<sub>3</sub>, а Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термоллизе Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O:





2.  $\text{Э}_2\text{O}_3$  – твердые вещества,  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  белого цвета,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – желтоватого.  $\text{As}_2\text{O}_3$  – «белый мышьяк» - сильный яд!  $\text{As}_2\text{O}_3$  – р.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – н.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .
3.  $\text{Э}_2\text{O}_3$  – амфотерны:  $\text{As}_2\text{O}_3$  – к.>о.,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – о.>к.,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  о>к. Кислотные и основные свойства – слабые, поэтому соли подвержены гидролизу (особ. Sb и Bi).  $\text{As}_2\text{O}_3$  р. к. и щ.,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – р. к. и н.р. щ: кислотные свойства практически не проявляются!
4.  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  имеют две модификации:

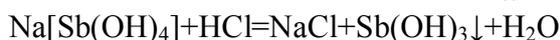


### Гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_3$ ( $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ЭO}(\text{OH})$ ).

1.  $\text{HAsO}_2$  (метамышьяковистая кислота или диоксоарсенат(III) водорода) и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (ортомышьяковистая кислота или триоксоарсенат(III) водорода) – образуются при растворении оксида мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  в воде.

$\text{HAsO}_2$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  в свободном виде не получены, существуют только в растворах. Соли их выделены.

Гидроксиды сурьмы и висмута получают при действии оснований на растворы солей, или кислот на растворы гидроксо соединений:



2.  $\text{Э}(\text{OH})_3$  – амфотерны, но кислотные функции (для As и Sb) и основные (для Bi) выражены слабо, и соли подвержены гидролизу (особ. Sb и Bi, для которых характерно образование катионов стибила  $\text{SbO}^+$  и висмутила  $\text{BiO}^+$ ).

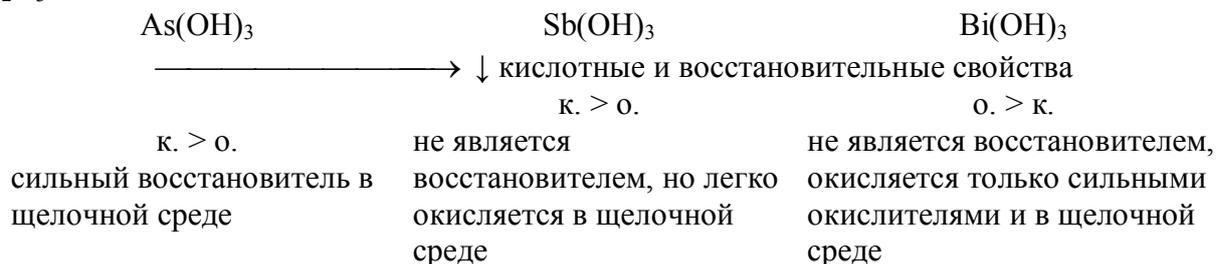
3.  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  – слабая трехосновная кислота: ( $K_1=4 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_2=7 \cdot 10^{-13}$ ,  $K_3=4 \cdot 10^{-14}$ ), слабее угольной  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Существует только в растворе, как и метаформа  $\text{HAsO}_2$  ( $K_k=6 \cdot 10^{-10}$ )

4.  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  и  $\text{HSbO}_2$  существуют только в растворах, более слабые кислоты, чем кислоты мышьяка ( $\text{HSbO}_2$   $K_k=1 \cdot 10^{-11}$ ). При выделении из раствора образуют гидратированный оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

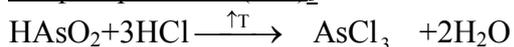
В щелочных растворах оксидов и гидроксидов As и Sb характерно образование комплексных гидроксоарсенатов (III) и гидроксо стибатов (III) типа  $\text{Na}[\text{As}(\text{OH})_4]$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$  (более характерные) и  $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  и т.п. Последние при разбавлении образуют снова гидроксиды или оксиды, а при нагревании переходят в оксоарсенаты (III) и оксо стибаты:  $\text{NaAsO}_2$ ,  $\text{NaSbO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{SbO}_3$  и т.п.

$\text{Bi}(\text{OH})_3$   $\equiv \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – слабое основание, хорошо растворимо в кислотах и труднорастворимо в концентрированных щелочах с образованием очень неустойчивых висмутитов  $\text{K}_5[\text{Bi}(\text{OH})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Bi}(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и др., которые при разбавлении растворов легко переходят снова в  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

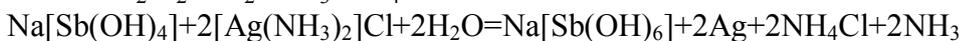
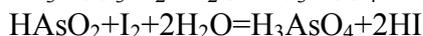
$\text{Bi}(\text{OH})_3$  теряя воду при нагревании, образует гидроксид висмутила  $\text{BiO}(\text{OH})$  желтого цвета, труднорастворимый в воде, который при дальнейшей дегидратации образует оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



### 5. Амфотерность Э(OH)<sub>3</sub>



### Восстановительные свойства As(III) и Sb(III).

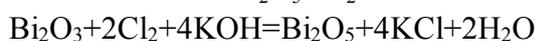
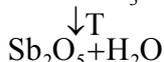
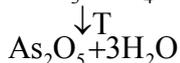
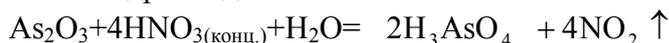


### Оксиды Э(V) Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

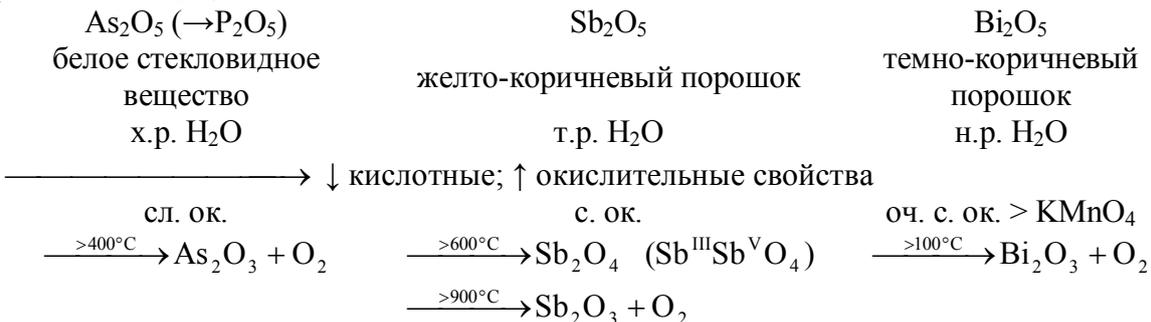
#### 1. Особенности получения:



Используют при получении Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub> реакции окисления элементов или оксидов Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и термолиз гидроксидов:



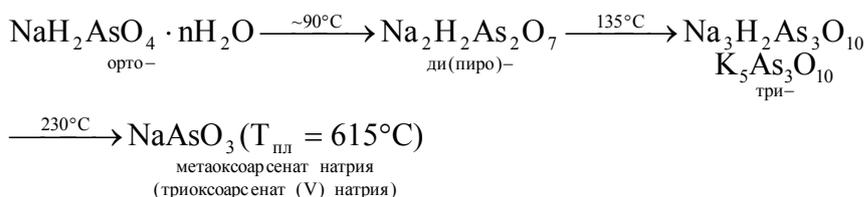
#### 2. Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – твердые вещества кислотного характера, при нагревании разлагаются с образованием Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



### Гидроксиды Э(V).

1.  $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4$  – мышьяковая кислота, по силе  $\approx \text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $K_1=10^{-2}$ ,  $K_2=10^{-7}$ ,  $K_3=10^{-12}$ . Из раствора выделяется в виде кристаллогидрата  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{\text{пл}}=35^\circ\text{C}$ , при  $160^\circ\text{C}$  разлагается с образованием  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Димышьяковая  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , подобная  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , не образуется, но соли ее известны.

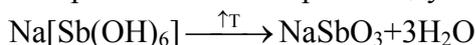
Получены орто-, ди(пиро)-, поли- и метаоксоарсенаты (V), подобные аналогичным соединениям фосфора:  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \downarrow$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=7, 12$ ),  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1, 4$ ),  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_5\text{As}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{NaAsO}_3$  и многие другие. При нагревании гидроксоарсенатов(V), как и аналогичных соединений фосфора, происходит их дегидратация с образованием ди(пиро)-, поли- и метаоксоарсенатов (V):



2. Гидроксиды Sb(V), Bi(V) или оксоستيбаты (V) и оксовисмутаты (V) водорода в индивидуальном состоянии не выделены. Известны только различные соли.

Для сурьмы:  $\text{NaSbO}_3$ ,  $\text{M}_3^1\text{SbO}_4$ ,  $\text{M}_4^1\text{Sb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_3\text{SbO}_7$  и др. Структурной единицей, как и оксофосфатов, является  $\text{SbO}_6$  – октаэдр ( $sp^3d^2$  гибридизация).

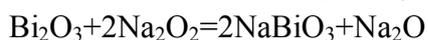
При выделении оксоستيбатов (V) из раствора характерно образование гексагидроксоستيбатов(V) состава  $\text{M}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ , производных слабой гексагидроксосурьмяной кислоты  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  ( $K_{\text{к}}=10^{-5}$ ). Например:  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$  – р.  $\text{H}_2\text{O}$  (реактив на натрий) и др. При нагревании легко теряют воду:



Для висмута выделены различные гидраты оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1, 2, 3$ ), темно-красного цвета.

Из оксовисмутатов (V) наиболее характерны триоксовисмутаты (V) состава  $\text{MBiO}_3 \cdot \text{KBiO}_3$ ,  $\text{NaBiO}_3$ .

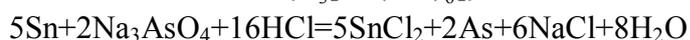
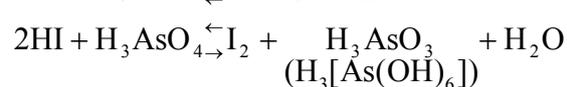
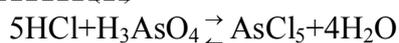
Методы их получения – окисление соединений  $\text{Bi(III)}$  в щелочной среде сильным окислителем:



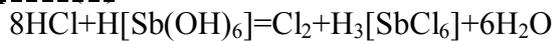
Окислительные свойства Э(V).

$\text{As(V)}$	<	$\text{Sb(V)}$	<	$\text{Bi(V)}$
Легко восстанавливается сильным восстановителем		Окислитель только в кислой среде		Очень сильный окислитель в любой среде (> $\text{KMnO}_4$ )

Мышьяк (V):



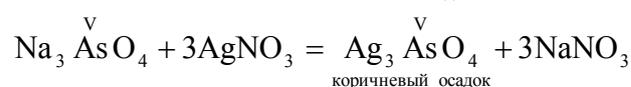
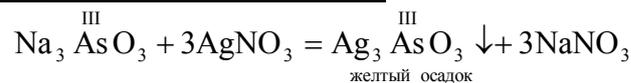
Сурьма (V):



Висмут (V):



Обнаружение As(III) и As(V).



Применение оксидов и гидроксидов.

1.  $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  – парижская зелень для борьбы с вредителями сада и огорода.

2.  $\text{Na}_3\text{SbO}_3$  – производство эмалей (посуда), молочных стекол.

3.  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAsO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  – используются в медицине при малокровии, истощении, неврозах, как общеукрепляющее и тонизирующее средство.

$\text{As}_2\text{O}_3$  – в стоматологии.

4.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – огнеупорные краски, стекла, пластмассы, огнестойкие ткани. Белила для подводных частей судов.

5.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$  – инсектициды в сельском хозяйстве.

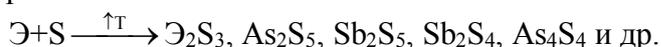
6.  $\text{BiOOH}$  – составная часть антисептических препаратов при желудочных заболеваниях, мазей, присыпок при кожных заболеваниях.

### Соединения с серой.

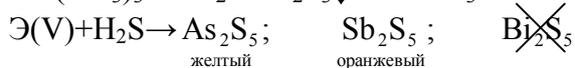
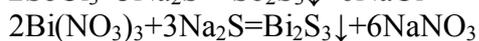
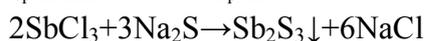
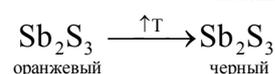
#### Сульфиды.

1. Сульфиды весьма характерны для As, Sb, Bi. Благодаря устойчивости и отсутствию растворимости в воде широко распространены в природе и являются составной частью полиметаллических руд переходных металлов.

2. Получение. Легко образуются при непосредственном взаимодействии элементов при нагревании.

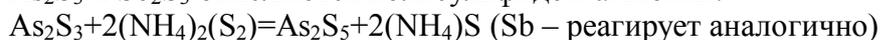


Благодаря малой растворимости в воде и разбавленных кислотах осаждаются при взаимодействии растворов солей с  $\text{H}_2\text{S}$  и сульфидами аммония и щелочных металлов:

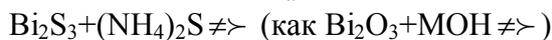
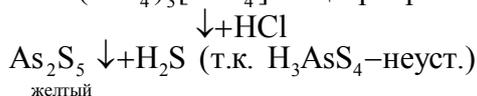
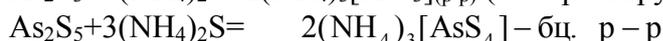
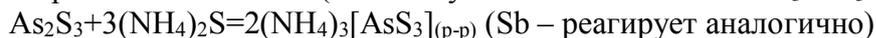


3.  $\text{Э}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Э}_2\text{S}_5$  н.р.  $\text{H}_2\text{O}$ , разб. к.,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{As}_2\text{S}_5$  н.р. конц.  $\text{HCl}$ !

4.  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  окисляются полисульфидом аммония:



5. Сульфиды As и Sb растворимы в растворах сульфида аммония, благодаря образованию растворимых комплексов (солей неустойчивых тиоокислот  $\text{H}_3\text{AsS}_3$  и  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ )



6. Применение.

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  – производство красок, спичек, пиротехника.

$\text{Sb}_2\text{S}_5$  – вулканизация каучука (производство эластичной медицинской красной резины).

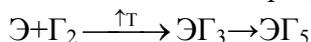
Сплав As—S ( $\text{AsS}_{1,17} - \text{AsS}_{5,54}$ ) – оптика для ИК области.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  – полупроводники (термоэлементы).

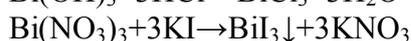
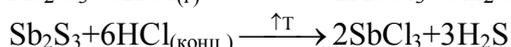
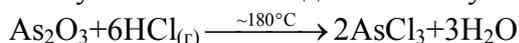
### Галогениды.

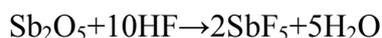
Наиболее характерны три- и пентагалогениды.

1.  $\text{ЭГ}_3$  и  $\text{ЭГ}_5$  легко образуются при взаимодействии элементов при нагревании:



При получении галогенидов используют и иные реакции:

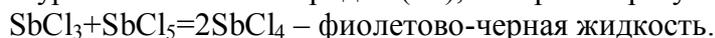




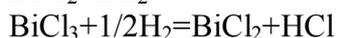
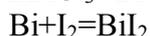
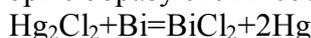
2. ЭГ<sub>3</sub> известны все, из ЭГ<sub>5</sub> получены ЭФ<sub>5</sub> и SbCl<sub>5</sub>.

ЭГ <sub>n</sub>	AsF <sub>3</sub>	SbF <sub>3</sub>	BiF <sub>3</sub>	AsF <sub>5</sub>	SbF <sub>5</sub>	BiF <sub>5</sub>
AC	бц. ж.	бц. кр.		бц. г	бц. ж	бц. кр.
T <sub>пл</sub> , °C	-5,94	287	730	-79,8		
T <sub>к</sub> , °C	57,8	319	-	-52,8		
	AsCl <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	BiCl <sub>3</sub>		SbCl <sub>5</sub> $\xrightarrow{>140^\circ\text{C}}$ SbCl <sub>3</sub> +Cl <sub>2</sub>	
AC	бц. ж.	бц. кр.			желт. ж.	
T <sub>пл</sub> , °C	-16,2	72,3	224		2,8	
T <sub>к</sub> , °C	131,4	221	447		140(разл.)	
	SbF <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	SbBr <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>		
AC	бц. кр.	бц. кр.	бц. кр.	красн. кр.		
T <sub>пл</sub> , °C	297	72,3	96,6	168		
T <sub>к</sub> , °C	319	221	288	401		

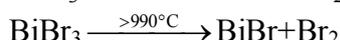
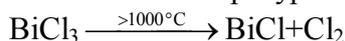
Для сурьмы известен хлорид Sb(IV), который образуется при смешивании SbCl<sub>3</sub> и SbCl<sub>5</sub>:



Для висмута получены BiCl<sub>4</sub> (бц. кр. T<sub>пл</sub>=225°C) и галогениды Bi(II): BiCl<sub>2</sub>, BiBr<sub>2</sub>, BiI<sub>2</sub>, которые образуются в соответствии с реакциями:

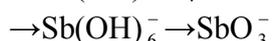
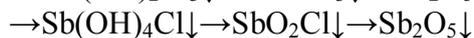


При высоких температурах образуются и галогениды Bi(I): BiF, BiCl, BiBr, BiI



ЭГ – твердые вещества, мало изучены, BiI – неустойчив.

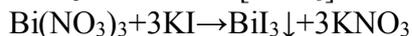
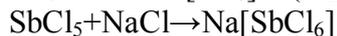
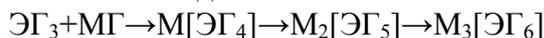
3. Все галогениды подвержены гидролизу, в результате которого образуются оксогалогениды:



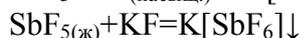
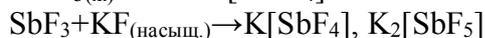
(катионы ЭО<sup>+</sup> называют: SbO<sup>+</sup> - стибил, BiO<sup>+</sup> - висмутил)

4. Наибольшее значение имеют хлориды сурьмы, особенно SbCl<sub>5</sub>. Пентахлорид сурьмы – сильная кислота Льюиса и легко взаимодействует с донорами электронов, как и все остальные галогениды, с образованием соединений типа: SbCl<sub>5</sub>·POCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub> ≡ [As(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>·6NH<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>·NO и др.

5. ЭГ<sub>3</sub> и ЭГ<sub>5</sub> при взаимодействии с галогенидами активных металлов образуют комплексные соединения:



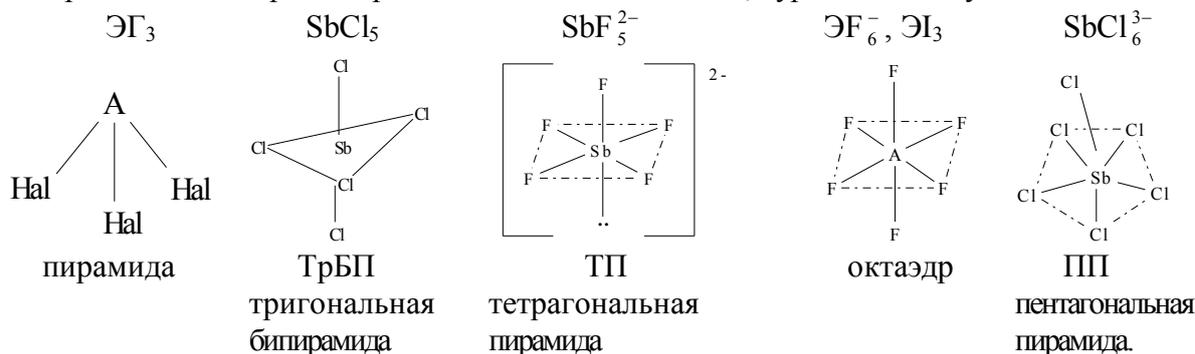
красно-желтый р-р                      желтый р-р



Известны комплексы Sb(IV) состава: M[SbCl<sub>5</sub>], M<sub>2</sub>[SbCl<sub>6</sub>], M<sub>3</sub>[SbCl<sub>7</sub>].

6. КР большинства галогенидов – молекулярные, химические связи – ковалентные. Тригалогениды висмута приближаются к ионным соединениям.  $\text{BiF}_3$  обладает координационной структурой и имеет высокую температуру плавления ( $725^\circ\text{C}$ ).

Ниже представлено строение ряда галогенидов мышьяка, сурьмы и висмута:



## Глава 7. ЭЛЕМЕНТЫ VIA ГРУППЫ.



### 7.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. Наблюдается переход от типичных неметаллов (O, S) к металлам (Po). Se, Te – полупроводники, имеют неметаллические и металлические модификации, образуют соли (особ. Te) подобные солям металлов.
2. От кислорода к полонию понижается окислительная активность ( $\text{O}_2$  после  $\text{F}_2$  – самый сильный окислитель), понижается склонность к  $\pi$  связям, к  $sp^3$  гибридизации и возрастает роль d и f АО, возрастает склонность к полимеризации, к образованию цепочечных и замкнутых структур. Если для молекулы  $\text{O}_{2(\text{r})}$  характерны  $\sigma$  и  $\pi$  связи, то для  $\text{S}_{\infty(\text{тв})}$  и  $\text{S}_{8(\text{тв})}$  – только  $\sigma$  связи – цепочечная и циклическая структуры.
3. Наблюдается многообразие СО, особенно у S – Te, от –II до +VI. При этом от O к Po ↓ устойчивость соединений Э(-II) ( $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{устойчивость}} \downarrow \text{H}_2\text{Te}, \text{PoH}_2$ ) и ↑ устойчивость соединений Э(II, IV, VI).
4. Характерны соединения с водородом ( $\text{H}_2\text{Э}$ ) и металлами ( $\text{M}_n\text{Э}_m$ ), а для Se – Te – соединения с кислородом и галогенами.
5. O, S, Se – биологически активные элементы, играющие значительную роль в биохимических процессах:  $\text{O}_2$  – дыхание, окислительные процессы (гемоглобин), S – серосодержащие белки, Se – зрение, важнейший элемент антиоксидантной защиты организма.
6. Неценима роль кислорода и серы в геологических природных процессах, и кислорода в химической технологии, металлургии, медицине, авиации и подводном флоте.

### 7.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

#### Кислород.

1. Предположение о существовании кислорода, как составной части воздуха и о его роли в процессах горения содержатся в китайских манускриптах VIII в., а также в работах Леонардо да Винчи (1452-1519).
2. XVII в. К. Дреббель (Германия) – использовал кислород из  $\text{H}_2\text{O}_2$  в изобретенной им подводной лодке. Результаты держались в секрете.

Таблица 7.1 Элементы VIA группы.

$z\text{Э}$	${}^8\text{O}$ Кислород Oxygenium	${}^{16}\text{S}$ Сера Sulfur	${}^{34}\text{Se}$ Селен Selenium	${}^{52}\text{Te}$ Теллур Tellurium	${}^{84}\text{Po}$ Полоний Polonium		
$A_r$	15,9994	32,066	78,96	127,60	208,9824		
ЭК	$[\text{He}]2s^22p^4$	$[\text{Ne}]3s^23p^4$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$		
СО	-II, (-I), 0, I, II	-II, 0, II, IV, VI	-II, 0, IV, VI	-II, 0, II, IV, V, VI	-II, 0, II, IV, (VI)		
$r_{\text{Э}}, \text{нм}$	0,066	0,104 ( $S_8$ )	0,116	0,135	0,167		
$r_{\text{Э}^{2-}}, \text{нм}$	0,132	0,184	0,198	0,221	0,230		
$r_{\text{Э}^{4+}}, \text{нм}$		0,037	0,069	–	0,094		
$r_{\text{Э}^{6+}}, \text{нм}$		0,029	0,035	0,056	0,067		
$V_M, \text{см}^3$	8,00 (54 К)	15,49	16,48		22,4		
ЭИ $\text{э} \rightarrow \text{э}^+$ , эВ	13,614	10,357	9,75	9,01	8,43		
$\sum \text{ЭИ}_{(1-4)}, \text{эВ}$	181,8	115,84	106,25	96,81			
$\sum \text{ЭИ}_{(1-6)}, \text{эВ}$	433,0	276,34	256,55	245,81			
СЭ $\text{э} \rightarrow \text{э}^-$ , эВ	1,47	2,07	(1,7)	(2,2)			
ЭО	3,5 (3,44)	2,44 (2,58)	2,4 (2,55)	2,01 (2,1)	1,76 (2,0)		
Кларк, масс. доли, %	47,4	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$\sim 5 \cdot 10^{-7}$	следы		
Место	1	17	67	72			
Изотопы, (%)	16 (99,76) 17 (0,04) 18 (0,20)	32 (95,02) 33 (0,75) 34 (4,21) 36 (0,02)	74 (0,9) 76 (9,2) 77 (7,6) 78 (23,7) 80 (49,8) 82 (8,8)	120 (0,009) 122 (2,57) 123 (0,89) $T_{1/2} = 1,3 \cdot 10^{13}$ лет 124 (4,76) 125 (7,10) 126 (18,89) 128 (31,73) 130 (33,97) $T_{1/2} = 2,4 \cdot 10^{21}$ лет	209 $T_{1/2} = 105$ лет 210 $T_{1/2} = 138,4$ дня		
Открытие	год	1769-1770	1774	Известна древним цивилизациям	1817	1782	1898
	автор	К.Шееле	Дж.Пристли		И.Я. Берцелиус	Ф. Мюллер	М. Кюри, П. Кюри
	страна	Швеция	Англия		Швеция	Румыния	Франция
	город	Стокгольм	Лондон		Стокгольм	Бухарест	Париж
АС	газ		Твердые вещества				
Цвет	бц.		желтый	$\alpha$ -красный $\gamma$ -серебристо-белый	серебристо-белый	серебристо-белый	
КР (КЧ)	$\alpha$ -O <sub>2</sub> P <sub>(синий)</sub> $\alpha \rightarrow \beta$ 23,8 К $\beta$ -O <sub>2</sub> ОР $\gamma$ -O <sub>2</sub> К $\beta \rightarrow \gamma$ 43,8 К	$\alpha$ -S <sub>8</sub> P $\beta$ -S <sub>8</sub> М $\gamma$ -S <sub>8</sub> М	$\alpha$ -М (циклы Se <sub>8</sub> ) $\beta$ -М ('корона' Se <sub>8</sub> ) $\gamma$ -Г сер. мет. Se	Г (Te <sub>∞</sub> )	$\alpha$ - К $\beta$ - РЭ $\alpha \rightarrow \beta$ 309 К		
$l_{\text{Э-Э}}, \text{нм}$	O-O 0,148 O=O 0,1208	0,208	Se-Se (Se <sub>8</sub> ) 0,232	0,286	0,335		
$E_{\text{Э-Э}}, \text{кДж/моль}$	O-O 146 O=O (O <sub>2</sub> ) 496	226	330	235			
$d_{\text{тв}}, \text{г/см}^3$	1,27( $\gamma$ ) 1,426( $\alpha$ )	2,06 ( $\alpha$ -ромб) 1,96 ( $\beta$ -М)	4,82 (Г)	6,25 (Г)	9,32 ( $\alpha$ )		
$d_{\text{ж}}, \text{г/см}^3$	1,140	1,7988	3,987 при T <sub>к</sub>	5,797			
$d_{\text{г}}, \text{г/л}$	1,429	3,64					
ОТ (C <sub>ал</sub> =10)		1 – 2 ( $\alpha$ )	2	2 – 2,5			
T <sub>пл</sub> , °С	-218,7	112,8 (P) 119,3 (M)	217 (Г)	450 (Г)	254		
T <sub>к</sub> , °С	-182,962	444,6	685	1087,0	962		

$\Phi_{\text{Э}/\text{Э}^{2-}}^0, \text{В}$	$\text{Э}/\text{H}_2\text{Э}$ (к.) $\text{Э}/\text{Э}^{2-}$ (щ.)	1,229 –	0,144 -0,48	-0,399 -0,92	-0,739 -1,143	-1,0 ~ -1,4
$\Phi_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}^0, \text{В}$						0,37 (к.)
$\Phi_{\text{Э}^{4+}/\text{Э}}^0, \text{В}$	$\text{H}_2\text{ЭO}_3/\text{Э}$ (к.) $\text{ЭO}_3^{2-}/\text{Э}$ (щ.)		0,50 -0,66	0,740 -0,366	0,56 -0,589	$\text{PoO}_2/\text{Po}$ 0,73 -0,5
$\Phi_{\text{Э}^{6+}/\text{Э}}^0, \text{В}$	$\text{H}_2\text{ЭO}_4/\text{Э}$ (к.) $\text{ЭO}_4^{2-}/\text{Э}$ (щ.)		0,393 -0,753	0,86 -1,38	0,69 -1,54	$\text{PoO}_3/\text{Po}$ 5,94 $\text{PoO}_3/\text{Po}$ 0,16
$\Delta E, \text{эВ}$				1,8	0,35	Металл
ЭлС, Ом·м (293 К)			$2 \cdot 10^{15}$	0,01	$4,36 \cdot 10^{-3}$	$140 \cdot 10^{-8}$
ОЭП (Hg=1)			$47,05 \cdot 10^{-23}$	$94,1 \cdot 10^{-6}$	$21,6 \cdot 10^{-5}$	0,67
ТП, Вт/(м·К) (300К)		0,2674	0,269 (а)	2,04	2,35	20
ОТП (Hg=1)		0,032	0,0323	0,2446	0,2818	2,3981
ТКЛР, $\text{К}^{-1}$			$74,33 \cdot 10^{-6}$	$36,9 \cdot 10^{-6}$	$16,75 \cdot 10^{-6}$	$23,0 \cdot 10^{-6}$
ОТЛР (Hg=1)			0,41	0,2	0,09	0,127
$\Delta H_f^0$ (тв), кДж/моль		0	0(а); 0,33(б)	0 (а)	0 (Г)	0 (а)
$\Delta G_f^0$ (тв), кДж/моль		0	0(а)	0 (а)	0 (Г)	0 (а)
$\Delta H_f^0$ (г.), кДж/моль		0( $\text{O}_2$ ) 249,17 ( $\text{O}_{\text{газ}}$ )	278,805	227,07	196,73	
$\Delta G_f^0$ (г.), кДж/моль		0( $\text{O}_2$ )	238,250	187,03	157,08	
$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/моль		0,444	1,23	5,1	13,5	10
$\Delta H_{\text{исп}}$ , кДж/моль		6,82	9,62	26,32	50,63	100,8
$S^0$ , Дж/(К·моль)		205,138 $\text{O}_2$ (г.) 161,055 $\text{O}$ (г.)	31,80 (а, т.) 167,82 (г.)	42,442 (а, т.) 176,72 (г.)	49,71 (т.) 182,74 (г.)	д.о.
$C_p$ , Дж/(К·моль)		29,355 $\text{O}_2$ (г.) 21,912 $\text{O}$ (г.)	22,64 (а, т.) 23,673 (г.)	25,363 (а, т.) 20,820 (г.)	25,73 (т.) 20,786 (г.)	26,1 (т.) д.о.
СЗТН, барн		$0,28 \cdot 10^{-3}$	0,52	11,7	5,4	< 0,5
Мировое пр-во, т/год		$1 \cdot 10^8$	$54 \cdot 10^6$	1650	215	несколько г
Биологическая роль	жизненно необходимые					Биологическое действие не установлено
	Органогены. Макроэлементы.		Микроэлемент.	Микроэлемент.		
	Входит в состав белков, жиров, углеводов, нуклеиновых кислот, оксигемоглобина и др. биосоединений. Необходим для дыхания, многих окислительных и др. биохимических процессов. Входит в состав многих лекарственных средств. Широко используется гипербарическая оксигениция	Входит в состав белков, аминокислот, гормонов (инсулин), витамина В <sub>1</sub> и др. биосоединений. Образующаяся в организме $\text{H}_2\text{SO}_4$ обезвреживает ядовитые соединения (фенол, индол и др.) и чужеродные метаболиты лекарственных препаратов. В медицине используется сера и её соединения	Усиливает иммунную защиту, увеличивает продолжительность жизни. Препараты Se используют при лечении злокачественных новообразований. Предохраняет от отравления Hg и Cd.	Биологическое действие не установлено		
		Соединения Se и Te действуют аналогично соединениям As.				
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	43кг (~62%)	140 г (~0,16%)	10-15 мг	мышечная ткань $1,7 \cdot 10^{-6} \%$	нулевое	
Суточное поступление с воздухом	920 г (муж.) 660 г (жен.)					
Суточное поступление с пищей	2600 г (муж.) 1800 г (жен.)	850-930 мг	0,05-0,2 мг	0,5-1 мг		
Токсичность	токсичен $\text{O}_3$	токсичны $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CS}_2$ , $\text{S}_2\text{F}_{10}$	токсическая доза 5 мг	токсическая доза 0,25 мг	токсичен т.к. радиоактивен	
ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>	$\text{O}_3$ : $10^{-5}$ $\text{H}_2\text{O}_2$ : 1,4		$\text{SeO}_2$ : $5 \cdot 10^{-5}$	Te 0,01	$4 \cdot 10^{-11}$	
ПДКр.з. мг/м <sup>3</sup>	$\text{O}_3$ : 0,1					

- 1769-70гг. Карл-Вильгельм Шееле (1742-1786) (Швеция) выделил кислород (дефлогистированный воздух) при нагревании нитратов  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NaNO_3$  и др. веществ, но результаты опубликовал позже Дж. Пристли.
- 1774г. Джозеф Пристли (1733-1804) (Англия) получил кислород независимо от К. Шееле из  $HgO$ .
- 1775г. Антуан Лоран Лавуазье (1743-1794) (Франция) установил состав воздуха, узнав о работах Дж. Пристли, изучил свойства кислорода и дал ему название – кислород (от греческого «*оксигенес*» - образующий (рождающий) кислоты). Отверг теорию флогистона Штала (Германия) и разработал вместо нее кислородную теорию горения.
- Латинское название – *Oxygenium* – О. Русское название – Кислород. В анионных комплексах – окси.

### Сера.

- Известна древним цивилизациям. Сера из санскрита: «*сира*» - светло-желтый (по цвету природной серы). Латинское Sulfur (S) – от санскритского «*сульвери*» - горючий порошок.
- ~2000л. до н. э. египтяне использовали самородную серу для дезинфекции, уничтожения вредных насекомых, для приготовления красок, косметических и лекарственных препаратов. Позже для чернения оружия и приготовления пороха. Сернистый газ применяли для отбеливания тканей. У алхимиков сера считалась одним из начал природы – горючесть.
- За элемент признана А. Лавуазье (Франция) в XVIII в. (~1790-1792гг.)
- Латинское название – *Sulfur* – S. Русское название – Сера. Название анионных комплексов – сульфаты.

### Селен.

- Открыт в 1817г. И.Я. Берцелиусом (Швеция, Стокгольм). Селен от греческого «*Селене*» - луна.
- Латинское название – *Selenium* – Se. Русское название – Селен. Название анионных комплексов – селенаты.

### Теллур.

- Открыт в 1782г. Ференцем Иожефом Мюллером фон Рейхенштейном (Румыния, Сабид). Теллур от латинского «*теллас*» - мать – Земля.
- Латинское название – *Tellurium* – Te. Русское название – Теллур. Название анионных комплексов – теллулаты.

### Полоний

- Открыт при анализе урановой смоляной руды М. Склодовской-Кюри и П. Кюри в 1898г. (Франция, Париж), благодаря повышенной активности по сравнению с активностью урана. Полоний от латинского «*Полониа*» - Польша, в честь родины М. Кюри.
- Латинское название – *Polonium* – Po. Русское название – Полоний.

## **7.3. КИСЛОРОД $_8O$ .**

### **7.3.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТА.**

- ЭК.  $[He]2s^22p^4$ 

$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$
донор			
- СО.

– II	– I	0	+ I	+ II	+ IV
$H_2O$	$H_2O_2$	$O_2$	$O_2F_2$	$OF_2$	$O_3$ ( $O$ $O_2$ )
			только!		
- $\Gamma_{ат. нм}$  0,066 – малый.
- ЭИ, эВ 13,6 – большая.

5. СЭ, эВ 1,47 – большое.  
 6. ЭО. 3,5 – большая.  
 7. Кислород – типичный неметалл, характерны сильные окислительные свойства и анионные формы соединений.  
 8. КЧ. Характерно разнообразие координационных чисел:
- |    |                  |                               |     |     |                                |                  |
|----|------------------|-------------------------------|-----|-----|--------------------------------|------------------|
| 1  | 2                | 3                             | 4   | 6   | 7                              | 8                |
| CO | H <sub>2</sub> O | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | BeO | MgO | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O |

Максимальная ковалентность кислорода равна 4. Однако в соединениях с делокализованными связями координационное число кислорода может достигать 5 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 6 (MgO), 7 (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 8 (Na<sub>2</sub>O и др.) за счет образования многоцентровых связей (Например, в Na<sub>2</sub>O каждый атом кислорода соединен четырьмя трехцентровыми связями с восемью атомами натрия).

9. Простые вещества. Кислород образует следующие аллотропные формы:

O Атомарный при >2500° или hν х. ак. >> х. ак O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> Молекулярный	O <sub>3</sub> Озон		O <sub>4</sub>  O ≡ O ≡ O ≡ O
---	--------------------------------	------------------------	--	-------------------------------------

#### Физические свойства.

Молекулярного кислорода, (табл. 7.1).

O<sub>2</sub> – бесцветный газ без запаха и вкуса, малорастворимый в воде (5V/100V H<sub>2</sub>O).

Молекула O<sub>2</sub> прочная, обладает малой поляризуемостью, вследствие этого кислород имеет низкие температуры плавления и кипения и мало растворим в воде.

Жидкий кислород голубоватого цвета, твердый – синего цвета, легкий. Плотность жидкого – d<sub>ж</sub>=1,13 г/см<sup>3</sup>, d<sub>тв</sub>=1,27 г/см<sup>3</sup>. Газообразный кислород – тяжелее воздуха – d<sub>г</sub>=1,43 г/л (воздух 1,29 г/л). Кислород парамагнитен.

В твердом состоянии кислород имеет три модификации: α – O<sub>2</sub> ромбическая, β – O<sub>2</sub> ромбоэдрическая и γ – O<sub>2</sub> кубическая. T<sub>(α→β)</sub>=23,8К, T<sub>(β→γ)</sub>=43,8К.

#### Химические свойства.

1. Кислород может быть окислителем и восстановителем (только со фтором), осуществляя эти функции за счет возбуждения молекулы O<sub>2</sub> и перехода, в конечном счете в атомарное состояние. Энергия атомизации молекулы кислорода (ΔH<sub>ат</sub><sup>0</sup>=498,4 кДж/моль) значительно меньше, чем у молекулы азота и химическая активность кислорода (особенно при нагревании) заметно выше, по сравнению с азотом.

2. После фтора кислород самый активный элемент и самый сильный окислитель. Кислород образует соединения со всеми элементами кроме He, Ne и Ar; непосредственно соединяется со всеми элементами, за исключением Au, Ag и Γ<sub>2</sub> (Cl<sub>2</sub> – I<sub>2</sub>):



При этом со всеми элементами кислород выступает в качестве окислителя (O<sub>2</sub>→2O<sup>2-</sup>) так как ЭО(O=3,5) > ЭО(Э), и только при взаимодействии со фтором кислород – восстановитель (O<sub>2</sub>→2O<sup>+2</sup>) так как ЭО(F) > ЭО(O).

3. Окислительные и восстановительные функции кислорода могут осуществляться и за счет присоединения электронов к молекуле O<sub>2</sub> (образованием ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>2-</sup> или путем отдачи их при образовании диоксигенильного иона O<sub>2</sub><sup>+</sup>). Из табл. 7.2 видно, что молекула O<sub>2</sub> парамагнитная, имеет 2 неспаренных электрона на π<sub>p</sub><sup>\*</sup> разрыхляющих орбиталях и кратность связи K=2.

С удалением электрона с π<sub>p</sub><sup>\*</sup> орбитали, при образовании иона O<sub>2</sub><sup>+</sup>, происходит повышение кратности связи кислород-кислород и ее упрочнение, а добавление электронов на π<sub>p</sub><sup>\*</sup> молекулярные орбитали, при образовании пероксидных ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, наоборот, приводит к снижению порядка и прочности связи. По ряду: O<sub>2</sub><sup>+</sup> — O<sub>2</sub> — O<sub>2</sub><sup>-</sup> — O<sub>2</sub><sup>2-</sup> происходит снижение кратности связи и увеличение расстояния между атомами кислорода.

Таблица 7.2 Схемы МО и некоторые характеристики молекулы O<sub>2</sub> и ионов O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>

МО	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
σ <sub>p</sub> <sup>*</sup>	—	—	—	—
π <sub>p</sub> <sup>*</sup> π <sub>p</sub> <sup>*</sup>	↓ —	↓ ↓	↓↑ ↓	↓↑ ↓↑
π <sub>p</sub> π <sub>p</sub>	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑
σ <sub>p</sub>	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
Электронное строение	[O≡O] <sup>+</sup>	O≡O	[O≡O] <sup>-</sup>	[O—O] <sup>2-</sup>
К	2.5	2	1.5	1
l <sub>0-0</sub> , нм	0,122	0,121	0,132	0,149
E <sub>х.с.</sub> , кДж/моль	642	498	394	210
Магнетизм	ПМ	ПМ	ПМ	ДМ
Соединение	O <sub>2</sub> [PtF <sub>6</sub> ]		KO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

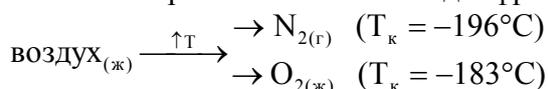
### Нахождение в природе.

Самый распространенный элемент на Земле. Кларк 47,4% 1-ое место. Находится в свободном виде в атмосфере (масс. доля ~ 23%, 1,2·10<sup>15</sup>т, ~ 1·10<sup>-4</sup> от суммарного количества). Основная масса в связанном виде: H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, силикаты, алюмосиликаты, карбонаты, сульфаты и многие другие соединения.

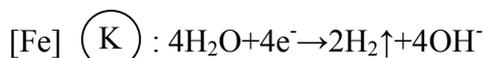
Имеет три стабильных изотопа: <sup>16</sup>O (8p+8n) 99,76%, <sup>17</sup>O(8p+9n) 0,04%, <sup>18</sup>O(8p+10n) 0,20% и получены радиоактивные <sup>14</sup>O, <sup>15</sup>O, <sup>19</sup>O.

### Получение.

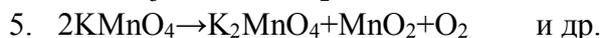
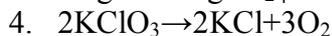
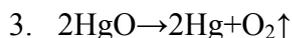
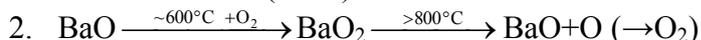
1. Основной промышленный метод – фракционное испарение жидкого воздуха:



2. Электролиз воды (~30% р-р KOH, диафрагма – асбест)



3. Лабораторные: термическое разложение кислородосодержащих соединений:

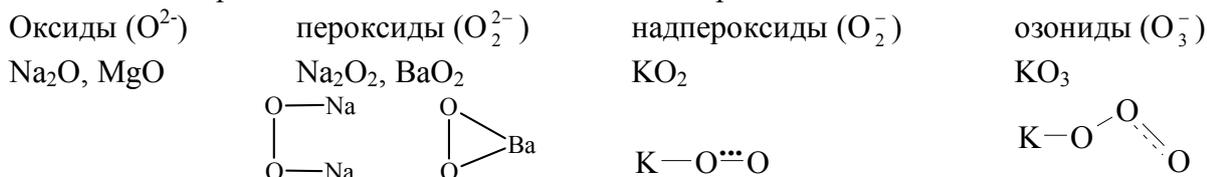


### Применение.

1. Кислород широко используется в металлургии чугуна, стали, Pb, Zn, Au, и др.
2. В производстве H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> из H<sub>3</sub>N, ацетилена, окислителей (взрывчатых веществ) и др.
3. Кислород используется при сварке и резке металлов:  
(O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→ ~ 3000°C)
4. Кислород широко применяется в медицине, авиации, в подводном флоте и при космических полетах.

### 7.3.2. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

Известны четыре основных типа соединений кислорода:



#### Оксиды.

1. Оксиды неметаллов известны для всех элементов за исключением гелия, неона и аргона. Химические связи в оксидах НМ преимущественно ковалентные (малая разница в ЭО Э и О) и характерны молекулярные структуры.

При ионно-ковалентных связях возможны координационные структуры.

2. Оксиды металлов по типу химических связей подразделяются на ионные, ковалентные и металлоподобные.

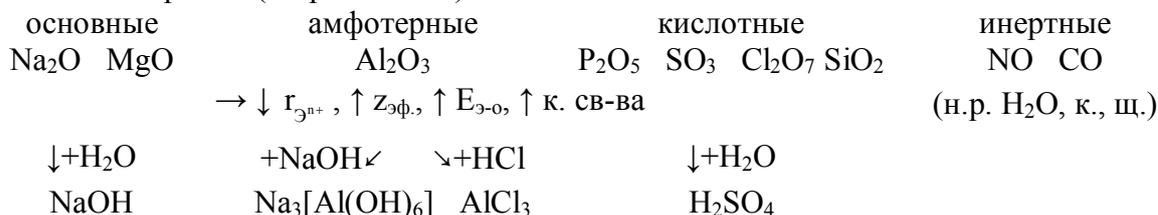
Оксиды элементов IA и IIA групп являются ионными, имеют координационные КР и КЧ=6-8, химически активные.

С ростом СО металла возрастает ковалентный вклад в химическую связь, и оксиды металлов высших степеней окисления являются ковалентными, имеют стехиометрический состав и молекулярные КР ( $TiO_2, ZrO_2, CrO_3, Mn_2O_7, Re_2O_7, OsO_4$  и др.).

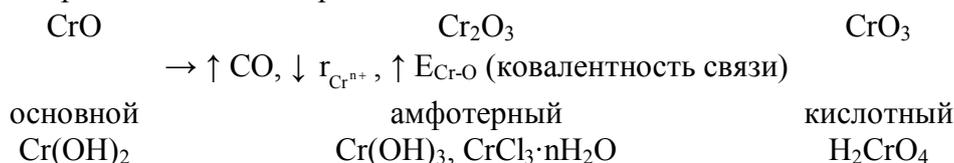
Для оксидов переходных металлов ионного типа с координационными КР характерна нестехиометричность состава ( $FeO_{(1-x)}, x=0,05-0,1; MnO_{(1-1,5)}$ ).

Оксиды с малым содержанием кислорода ( $Ti_6O, Ti_3O, Cr_3O$ ) – металлоподобные, обладают электронной проводимостью.

3. По кислотно-основным свойствам оксиды подразделяются на основные, амфотерные, кислотные и инертные (безразличные):



4. По мере возрастания СО Э возрастают кислотные свойства оксидов:

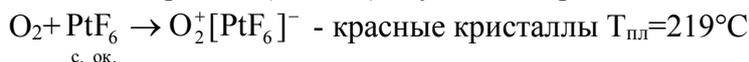


Диоксигенильные соединения. – соединения  $O_2^+$ .

1. ЭИ молекулы  $O_2$  меньше ЭИ атома кислорода  $O_2 \rightarrow O_2^+ + 1e^-$ , ЭИ=12,2 эВ < ЭИ O=13,5эВ.

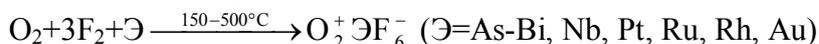
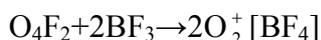
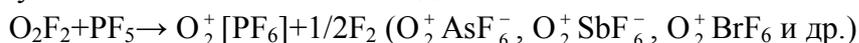
Отсюда возможны реакции окисления  $O_2$  сильными окислителями.

2. В 1962г. Бартлетт (Канада) осуществил реакцию:



Ион  $O_2^+$  называют диоксигенил-ион.

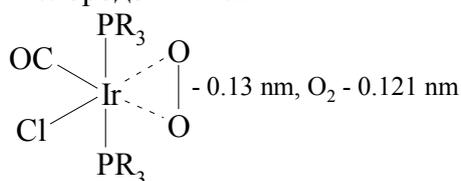
Получены иные аналогичные соединения:



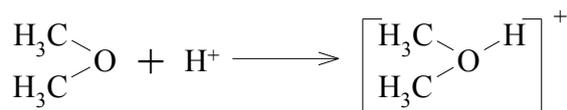
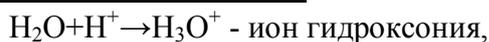
Получен  $O_2^+HSO_4^-$  и др.

### Соединения молекулярного кислорода.

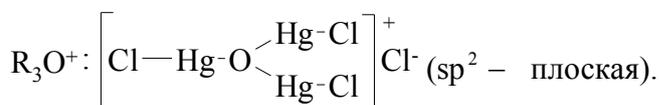
Молекулярный кислород способен координироваться (входить во внутреннюю сферу комплексов) переходными металлами. В результате оксигенирования образуются комплексы с молекулярным кислородом типа:



**Оксониевые соединения** – соединения содержащие радикалы  $\text{H}_3\text{O}^+$  (КЧ  $\text{O}=3$ ),  $\text{HOR}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{O}^+$ .



Получены  $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$ .

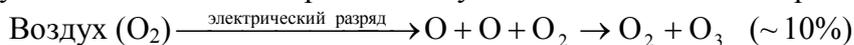


### Озон и озониды.

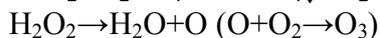
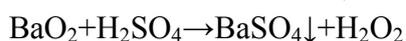
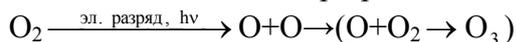
Озон играет существенную роль в поддержании оптимальных условий для биологической жизни на земле. Озон в верхних слоях атмосферы задерживает губительное для всего живого УФ излучение, а у поверхности земли задерживает инфракрасное излучение, поддерживая тем самым тепловой баланс планеты.

#### Получение $\text{O}_3$ .

Осуществляют в озонаторах из воздуха под действием электрического разряда:



Аналогичный процесс протекает в атмосфере под воздействием грозových разрядов, в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетового излучения, при окислении органических веществ и при разложении перекисных соединений:



#### Свойства $\text{O}_3$ .

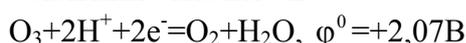
- СУ:**  $\text{O}_3$  – газ голубоватого цвета, тяжелее воздуха, в жидком состоянии – темно-синего цвета и твердый – почти черный.
- Молекула  $\text{O}_3$  полярная ( $\mu=0,17 \cdot 10^{-29}$  Кл·м,  $\sim 0,5\text{D}$ ) и сравнительно легко поляризуется, что обуславливает повышенные по сравнению с  $\text{O}_2$   $T_{\text{пл}}$ ,  $T_{\text{к}}$  и растворимость в воде:

	$\text{O}_3$	$\text{O}_2$
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-192.5	-218.6
$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	-111.9	-183
$d_{(\text{т})}, \text{г/см}^3$	1,73 (-193 $^\circ\text{C}$ )	1,27 (-219 $^\circ\text{C}$ )
$d_{(\text{ж})}, \text{г/см}^3$	1,48 (-112 $^\circ\text{C}$ )	1,14 (-183 $^\circ\text{C}$ )
$d_{(\text{г})}, \text{г/л (н.у.)}$	2,144	1,43 – (1,29 воздух)
$S_{\text{H}_2\text{O}}, \text{V/1V H}_2\text{O}$	0,494	0,049

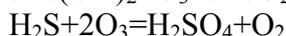
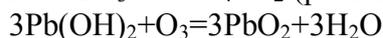
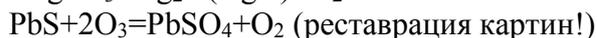
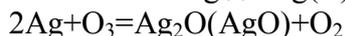
3.  $\Delta G_f^0(\text{г}) = 163 \text{ кДж/моль} > 0$ , но почти до 120 $^\circ\text{C}$  озон не разлагается.

4. Химическая активность  $\text{O}_3 > \text{O}_2$ , но  $< \text{O}$ .

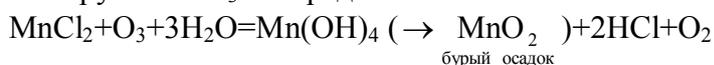
$\text{O}_3$  – сильный окислитель:



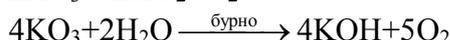
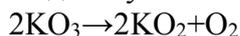
Легко окисляет Ag до Ag(II), Pb до Pb(IV), Bi до Bi(V), Mn до Mn(VII), S до S(VI):



5. Обнаружение  $\text{O}_3$  и определение.



Озониды неустойчивы, разлагаются и бурно реагируют с водой:



Количественное определение:



### Применение.

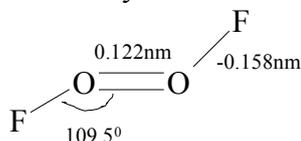
1. Озонирование (очистка) воды,
2. Дезинфекция воздуха,
3. Окислитель ракетного топлива,
4. Отбеливатель тканей,
5. В металлургии для интенсификации получения железа, меди, олова и др. металлов.
6. В качестве окислителя в химической технологии и научных исследованиях.

### Соединения O(I), O(II).

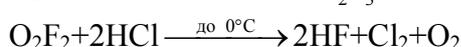
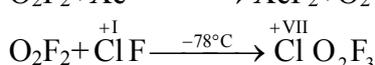
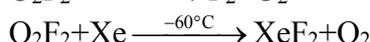
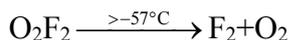
1. В качестве восстановителя кислород выступает только по отношению к фтору ( $\text{ЭО F}=4,1 > \text{ЭО O}=3,5$ ):



Строение молекулы:



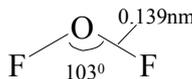
$\text{O}_2\text{F}_2$  – неустойчивый ( $\Delta H_f^0 = 18 \text{ кДж/моль}$ ), сильный окислитель и фторирующий реагент:



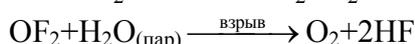
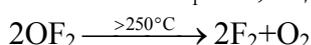
При  $-190^\circ\text{C}$  и ниже возможно образование неустойчивых полиоксидифторидов (пероксидифторидов)  $\text{O}_n\text{F}_2$  ( $n=2-6$ ). По-видимому, имеют цепочечное строение.

2.  $2\text{F}_2 + 2\text{NaOH}_{(2\% \text{ р-р})} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{OF}_2$  – желтый газ.

Молекула дифторида кислорода  $\text{OF}_2$  – угловая ( $p^2$ )

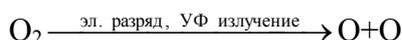


$\text{OF}_2$  – сильный окислитель, фторирующий реагент, с парами воды взрывается, разлагается выше  $250^\circ\text{C}$ .  $\Delta H_f^0 = 24,2 \text{ кДж/моль}$ .

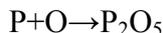
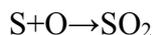


### Атомарный кислород.

При тлеющем разряде и пониженном давлении ( $\sim 1 \text{ мм.рт.ст.}$ ) кислород, как и  $\text{H}_2$ , распадается на атомы. В верхних слоях атмосферы этот процесс протекает под воздействием УФ излучения:

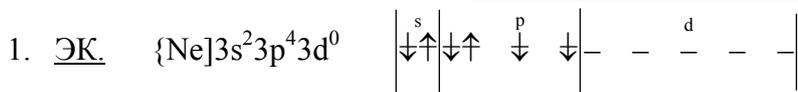


Атомарный кислород чрезвычайно активный, окисляет многие элементы при СУ:



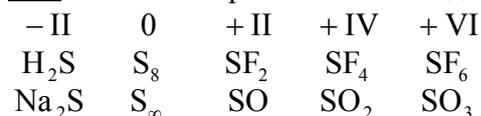
## 7.4. СЕРА $_{16}\text{S}$ .

### 7.4.1. ОСОБЕННОСТИ.



Наличие 3d АО позволяет сере, в отличие от кислорода, образовывать число ковалентных связей больше четырех, до шести.

2. СО. Многообразие СО от -II до +VI:



3.  $r_{\text{ат-}}$  0,102 нм.

4. ЭИ. ЭИ S (10,36) – большая < ЭИ N, O, Г.

5. СЭ. 2,07эВ.

6. ЭО. ЭО S (2,5) – средняя < ЭО O (3,5).

Отсюда окислительные свойства, склонность к присоединению электронов у серы меньше, чем у кислорода:

окислительная активность S ( $\text{S} + e^-$ ) < окислительной активности O ( $\text{O} + e^-$ ) и  $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{O}$ .

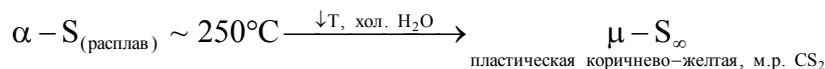
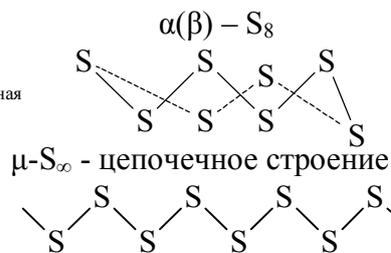
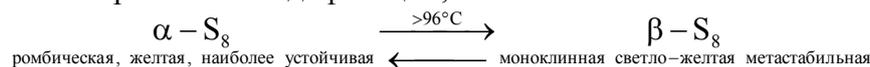
7. Для серы характерны соединения с кислородом, при образовании которых сера является восстановителем. Склонность к отдаче электронов у S больше, чем у кислорода:

восстановительная активность S ( $\text{S} - e^-$ ) > восстановительной активности O ( $\text{O} - e^-$ ) и  
устойчивость  $\text{SF}_2 >$  устойчивости  $\text{OF}_2$ .

8. Для серы характерны  $\sigma$  связи, а не  $\sigma + \pi$  как у  $\text{O}_2$ , и полимеризация с образованием цепочечных и циклических структур ( $\text{S}_4, \text{S}_6, \text{S}_8, \text{S}_\infty, \text{S}_{100}\text{Cl}$ ).

$\text{O}_{2(\text{r})}$  ( $\sigma + \pi$ ),  $\text{S}_{8(\text{r})}$  только  $\sigma$  связи.

9. У серы много модификаций, основные:



10. Сера – неметалл, но неметаллические (окислительные) свойства выражены слабее, чем у N, O, и Г. Поэтому сера по отношению к N, O, Г выступает восстановителем, а по отношению ко всем остальным элементам сера – окислитель.

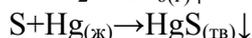
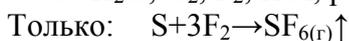
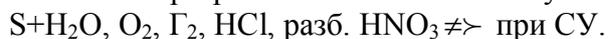
#### Физические свойства.

$\alpha$ -S – желтые хрупкие кристаллы, н.р.  $\text{H}_2\text{O}$ , р.  $\text{CS}_2$ , бензоле, скипидаре, легкие ( $d = \sim 2$ , ромб.), легкоплавкие ( $T_{\text{пл.}} = 112,8^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 444,6^\circ\text{C}$ ).

#### Химические свойства.

1. Химическая активность высокая. После  $\text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2$  и  $\text{O}_2$  наиболее активная. Может быть восстановителем с Г, O, N и окислителем с  $\text{H}_2, \text{M}, \text{C}$  и др. НМ.

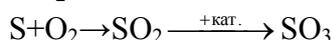
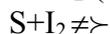
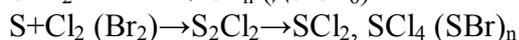
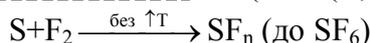
2. СУ: Но! При СУ – инертная Активность проявляется при нагревании, когда ослабевают и разрываются связи в молекулах  $\text{S}_8$ .



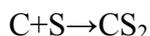
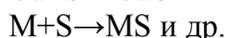
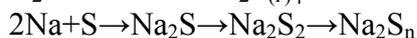
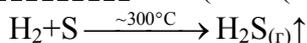
3. ↑T: При нагревании соединяется с M и НМ.

Лишь S+He, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, Au, Pt ≠>

Восстановитель: (S→S(II, IV, VI)).

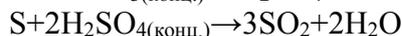
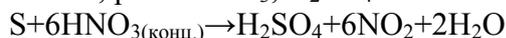


Окислитель: (S→S(-II)).

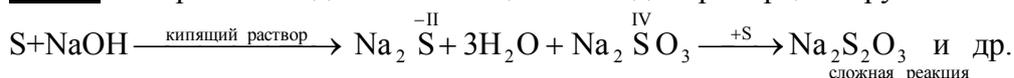


4. **H<sub>2</sub>O:** S+H<sub>2</sub>O ≠>

5. **H<sub>n</sub>A:** Реагирует только с кислотами окислителями:



6. **MOH:** При взаимодействии со щелочами диспропорционирует:



Нахождение в природе.

Сера довольно широко распространена, Кларк  $5 \cdot 10^{-2}$  %, занимает 17 место.

В природе находится в виде 4-х стабильных изотопов: <sup>32</sup>S (95,02), <sup>33</sup>S (0,75), <sup>34</sup>S (4,21) и <sup>36</sup>S (0,016%).

Получены искусственно β – радиоактивные изотопы: <sup>31</sup>S <sup>35</sup>S <sup>37</sup>S .  
T<sub>1/2</sub>=2,66 с. 86,3 дня 5,07 мин.

Встречаются крупные месторождения самородной серы (Мексика, США, Италия, Россия, Япония), многочисленные сульфидные руды (минералы: пирит – FeS<sub>2</sub>, халькопирит - CuFeS<sub>2</sub>, сфалерит - ZnS, галенит - PbS, киноварь - HgS, и многие др.). Распространены сульфатные соединения: ангидрит CaSO<sub>4</sub>, гипс CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, мирабилит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, эпсомит MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, барит BaSO<sub>4</sub> и др.

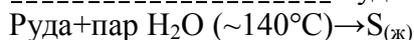
Сероводород содержится в морской воде, водах минеральных источников и в вулканических газах совместно с сернистым газом. Сера входит в состав нефти, каменных углей, природных газов, в составе белков организмов растений, животных и человека содержится 0,4-2,4% серы.

Получение.

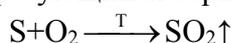
Основной источник получения серы – месторождения самородной серы. Основные способы получения серы:

1. Подземная выплавка (метод Фраша (1880г.) США). В недра закачивается под давлением перегретая вода (169-179°C) и расплавленная сера под давлением воздуха подается на поверхность.

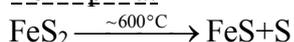
2. Автоклавная выплавка. Руда обрабатывается в автоклаве паром (~ 140°C):

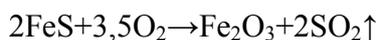


3. Подземная газификация. В недра подается воздух (O<sub>2</sub>), сера поджигается и образующийся сернистый газ подается на поверхность:

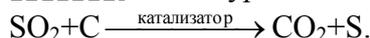


4. Из пирита:





5. Из газов металлургических заводов по переработке сульфидных руд:



#### Применение.

1. Большая часть используется в производстве серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
2. Вулканизация каучука, получение резины и эбонита (изоляторы!).
3. Получение  $\text{CS}_2$  и красителей.
4. Производство пороха и спичек.
5. В сельском хозяйстве – борьба с вредителями.
6. В фармации – изготовление лекарств.
7. Чернение железных изделий (защита от коррозии).

#### 7.4.2. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

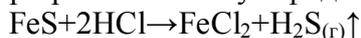
Наибольшее значение имеют сульфиды ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  и сульфиды М и Э(IV – V)А гр.), соединения с кислородом (оксиды, кислоты, соли – сульфиты и сульфаты) и галогениды ( $\text{SF}_6$  и хлориды).

#### $\text{H}_2\text{S}$ – сероводород (сульфид водорода).

Образуется из элементов при нагревании:



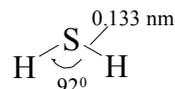
И при разложении сульфидов кислотами:



#### Физические свойства.

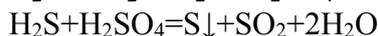
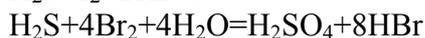
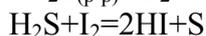
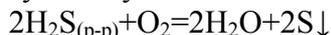
$\text{H}_2\text{S}$  – бесцветный газ, резкий запах, ядовит, хорошо растворим в воде (3V/1V  $\text{H}_2\text{O}$ , ~ 3,85 г/л  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $T_{\text{пл}} = -83^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = -60,2^\circ\text{C}$ . (Нет Н-связей!).

Молекула  $\text{H}_2\text{S}$  угловая,  $\angle \text{HSH} = 92^\circ$ , химические связи с водородом образуют две р АО серы ( $p^2$ ), полярность в два раза меньше, чем у воды.

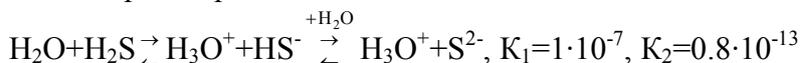


#### Химические свойства.

1. Сильный восстановитель, легко окисляется  $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$  (горит на воздухе голубоватым пламенем). В растворе медленно окисляется:



2. Водные растворы – слабая кислота:



3. Образует два ряда солей:

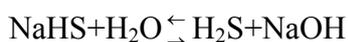
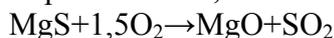
гидросульфиды  $\text{NaHS}$  (только Э (I и II)А гр.)

сульфиды  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$  и др.

4. Сульфиды подобны оксидам, но в силу того, что  $\text{ЭO(S)} < \text{ЭO(O)}$  сульфиды более ковалентные, чем одноподобные оксиды и, в силу большей поляризуемости атома серы в сульфидах, чем кислорода в оксидах, сульфиды, как правило, интенсивно окрашены, а оксиды в основном бесцветны.

5. По характеру химических связей сульфиды, как и оксиды, подразделяются на ионные, ковалентные и металлоподобные:

Ионные – сульфиды Э (I и II)А гр. ( $\text{NaHS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}(\text{HS})_2$ ,  $\text{MgS}$  и др. Химически активные, легко разлагаются, окисляются и гидролизуются:



Ковалентные сульфиды образуют Э (III)A гр. – Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Tl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

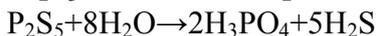
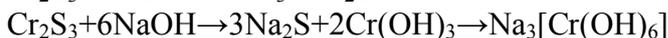
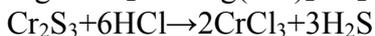
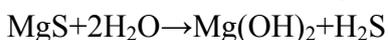
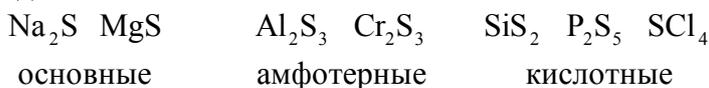
Сульфиды переходных металлов с ковалентно-металлическим типом химических связей весьма разнообразны по составу (M<sub>2</sub>S, MS, M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MS<sub>2</sub>, MS<sub>3</sub>) и свойствам. Большинство сульфидов ПЭ нестехиометрического (переменного) состава (FeS<sub>1.01-1.14</sub>). Среди них могут быть полупроводники (TiS<sub>2</sub>), с металлической электронной проводимостью (ZrS<sub>2</sub>) и диэлектрики (HfS<sub>2</sub>).

Среди сульфидов f-элементов (ионно-ковалентно-металлический тип связей) встречаются полупроводники (состав M<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), либо металлического типа (MS).

В большинстве случаев металлоподобными сульфидами являются сульфиды мало активных переходных металлов с малым содержанием серы (M<sub>2</sub>S, MS, ZnS, HfS, Nb<sub>2</sub>S, NbS, MoS, WS, MoS<sub>2</sub>, VS<sub>2</sub> и др.). Химически инертные и более термостойкие (высокие T<sub>пл</sub>).

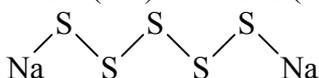
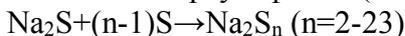
Сульфиды более активных переходных металлов и металлов IVA группы (CuS, CdS, PbS, ZnS и др.) обладают полупроводниковыми свойствами.

6. По кислотно-основным свойствам различают основные, амфотерные и кислотные сульфиды:



### Персульфиды (полисульфиды).

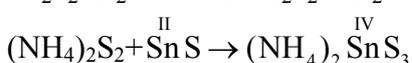
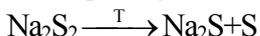
1. Растворы (расплавы) сульфидов щелочных металлов легко растворяют серу с образованием персульфидов (полисульфидов):



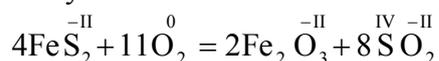
2. Na<sub>2</sub>S<sub>n</sub> + 2HCl → 2NaCl + H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (n=2-23) – сульфаны - желтые маслянистые жидкости.

3. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – дисульфан, водный раствор → кислота. Кислотные свойства H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>S, сила кислоты возрастает по мере возрастания числа n.

4. Соли – персульфиды: BaS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>  $\begin{array}{c} \text{Fe} \\ / \quad \backslash \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$  - разлагаются при нагревании, легко гидролизуются, являются окислителями (→H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).



5. Могут быть восстановителями (+с. ок.):



6. По растворимости в H<sub>2</sub>O и кислотах сульфиды можно разделить на следующие группы:

р. H <sub>2</sub> O, р. к.	н.р. H <sub>2</sub> O, л. гидролиз.	н.р. H <sub>2</sub> O, р. к.	н.р. H <sub>2</sub> O, разб. к.	н.р. H <sub>2</sub> O, конц. к.
Na <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> S, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S, MgS, CaS, SrS - белые	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	FeS – черный, ZnS – белый, MnS – розовый, NiS – черный, CoS - черный	CdS, SnS <sub>2</sub> – желтые, Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> – оранжевые, PbS, CuS, HgS (и красный), Ag <sub>2</sub> S, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – черные.	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> – желтые.

### Применение сульфидов и полисульфидов.

1. Полупроводники – InS, GaS, CdS, PbS, CuS.

2. Люминофоры – CaS, SrS, ZnS.
3. Краски – HgS, SnS, CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, ZnS, BaS.
4. Na<sub>2</sub>S – получение Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и персульфидов.
5. Na<sub>2</sub>S (CaS, BaS)+CaCO<sub>3</sub> – обработка кожи (удаление волос!).
6. Аналитическая химия и органический синтез.
7. Персульфиды используют в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями.

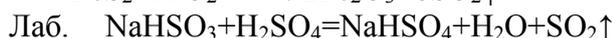
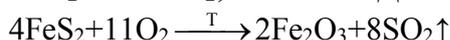
### Соединения с кислородом.

Очень характерны для серы. Известны различные оксиды, кислоты и их соли. Ниже перечислены их основные виды.

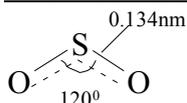
$S_2O$ <sup>+I</sup>	$S O_2$ ; (SO) <sub>2</sub> <sup>+II</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> ; (SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; SO <sub>4</sub> ; S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	S=O				пероксиды
желт. г.	бц. г.	голуб.-зелен. кр.	бц. г.	бц. ж. или тв.	бц. ж.
(H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> S)	⚡ +H <sub>2</sub> O	⚡ +H <sub>2</sub> O	↓ +H <sub>2</sub> O	↓ +H <sub>2</sub> O	
(H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (p-p) SO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>
тиосернистая кислота	сульфоксиловая кислота	дитионистая (гидросернистая) кислота	сернистая кислота	серная кислота	пероксокислоты
	Co <sub>2</sub> (SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaHSO <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> O·2H <sub>2</sub> O ронгалит	ZnS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> дитионит	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> сульфит	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> сульфат	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>

### Оксид серы (IV) SO<sub>2</sub>.

#### 1. Получение.



#### 2. Физические свойства и строение.



Молекула SO<sub>2</sub> плоская sp<sup>2</sup> гибридизация, полярная  $\mu = 0,53 \cdot 10^{-29}$  Кл·м (1.61D).

SO<sub>2</sub> – бесцветный газ, с резким запахом, T<sub>пл</sub> = -72,7°C, T<sub>к</sub> = -10°C.

В 2,26 раз тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (40V/100V H<sub>2</sub>O; ~ 10 мас.%).

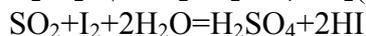
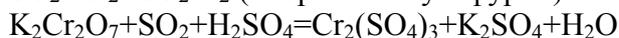
При 2,5 атм. переходит в жидкость (полярный растворитель). Яд!

#### 3. Химические свойства.

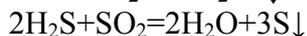
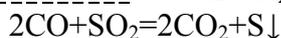
SO<sub>2</sub> – восстановитель.



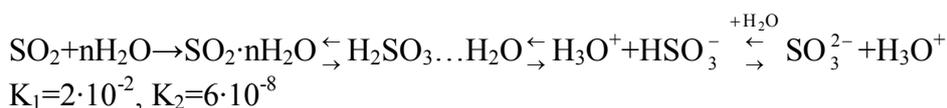
Восстановитель:  $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$



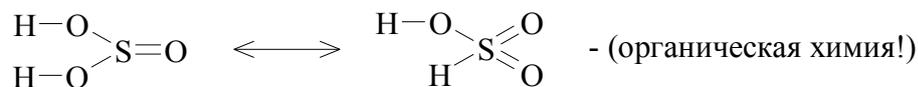
Окислитель:  $4FeCl_2 + SO_2 + 4HCl = 4FeCl_3 + S \downarrow + 2H_2O$



4. Раствор в H<sub>2</sub>O – кислота средней силы.



$\text{H}_2\text{SO}_3$  – сернистая кислота (только раствор!)



5. Соли – сульфиты (триоксосульфаты (IV)).

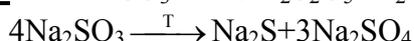
Получение:  $\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_3$  – гидросульфит натрия

$\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  – сульфит натрия

Сульфиты щелочных металлов растворимы в воде, остальные трудно растворимы в воде.

6. Сульфиты  $\text{M}_2\text{SO}_3$  – сильные восстановители  $\rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ , химически активные, легко разлагаются, гидролизуются и окисляются.

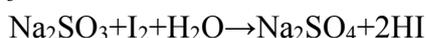
**↑T:**  $2\text{KHSO}_3 \xrightarrow{\text{T}} \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (метабисульфит калия (фото, стабилизация вина)).



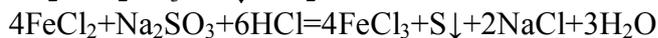
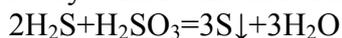
**$\text{H}_2\text{O}$ :**  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NaOH}$



$\text{SO}_3^{2-}$  - восстановитель:  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{легко}} 2\text{Na}_2\text{SO}_4$



7. Могут быть окислителями при взаимодействии с сильными восстановителями ( $\rightarrow \downarrow \text{S}$ ):



Применение  $\text{SO}_2$  и сульфитов.

1.  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  – получение целлюлозы (при обработке древесины растворяет лигнин и не затрагивает целлюлозу).

2. В текстильной и сахарной промышленности в качестве отбеливающего средства.

3. В фотографии и при консервировании вин.

4.  $\text{SO}_2$  в сельском хозяйстве, при очистке нефти, в холодильных установках.

5. В неорганическом и органическом синтезе.

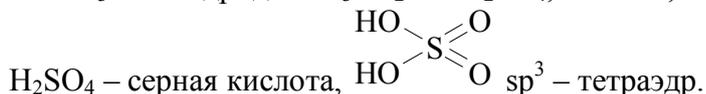
**Оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$ .**

1. Получение:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\sim 500^\circ\text{C, кат. Pt; V}_2\text{O}_5} 2\text{SO}_3, \Delta H^0 = -96,1 \text{ кДж/моль}$

2.  $\text{SO}_3$  – бесцветная летучая жидкость,  $T_{\text{к}} = 44,9^\circ\text{C}$ , х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H_{\text{f}}^0 = -396 \text{ кДж/моль}$ .

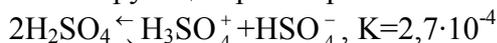
В парообразном состоянии существуют молекулы  $\text{SO}_3$  ( $\text{sp}^2$  – треугольник,  $\mu=0$ ), в жидком – тримеры  $(\text{SO}_3)_3$  ( $\text{sp}^3$  – тетраэдры) и в твердом состоянии образуются полимерные цепочечные структуры  $(\text{SO}_3)_n$  ( $\text{sp}^3$  – тетраэдры). Известно несколько модификаций  $\text{SO}_{3(\text{тв})}$ .

3.  $\text{SO}_3$  – ангидрид –  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4, \Delta H^0 = 62,7 \text{ кДж/моль}$ .

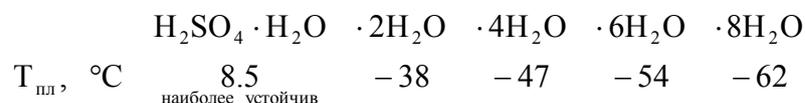


100% – бесцветная маслянистая гигроскопичная жидкость, хороший осушитель.  $T_{\text{пл}} = 10^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 340^\circ\text{C}$ .

4. Ионизирующий растворитель:



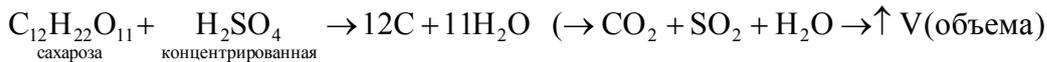
5. Легко образует гидраты ( $\Delta H_{\text{хим.р.}}^0 < 0$ )



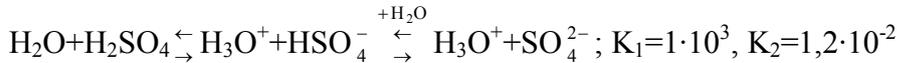
Взаимодействие  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с водой – экзотермический процесс!

(Вливать H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в воду при сильном перемешивании!)

6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сильное водоотнимающее средство. Легко разлагает (обугливает) углеводороды:



7. Раствор в H<sub>2</sub>O – сильная кислота:



Соли: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaOH→H<sub>2</sub>O+NaHSO<sub>4</sub> – гидросульфат натрия

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2NaOH→2H<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – сульфат натрия

ЭНСО<sub>4</sub> и Э<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> щелочных металлов хорошо растворимы в воде.

т.р. H<sub>2</sub>O

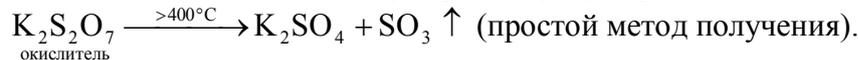
х.р. H<sub>2</sub>O

	купоросы	квасцы
BaSO <sub>4</sub>	Cu(SO <sub>4</sub> )·5H <sub>2</sub> O	K[Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·12H <sub>2</sub> O
SrSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> [Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·12H <sub>2</sub> O
CaSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	K[Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]·12H <sub>2</sub> O
PbSO <sub>4</sub>		

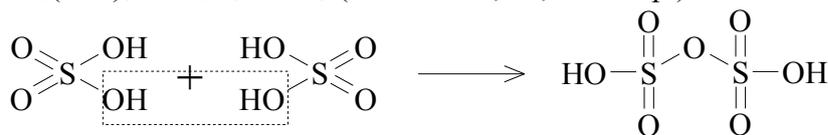
8. Отношение к нагреванию сульфатов и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Сульфаты Na, K, Ba устойчивы до ~ 1000°C. T<sub>пл</sub>, °C: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=884, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1074.

KHSO<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – дисульфат (пиросульфат) калия.



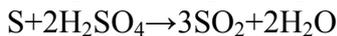
Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>→Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3SO<sub>3</sub> (аналог. Cu, Fe, и мн. др.)



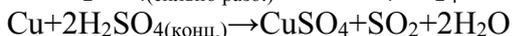
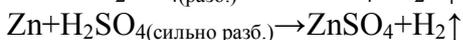
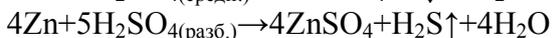
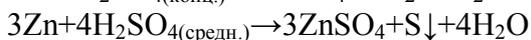
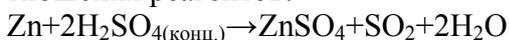
(H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) – дисерная (пироксерная) кислота, бц. кр., гигр., х.р. H<sub>2</sub>O.

9. Концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>→сильный окислитель→SO<sub>2</sub>, S, H<sub>2</sub>S.

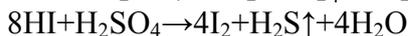
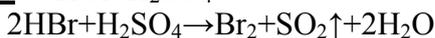
**HM:** Окисляет до высших СО:



**M:** Состав продуктов зависит от природы металла, концентрации кислоты и соотношения реагентов:



**HF:** HCl+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ≠



10. Полисерные кислоты.

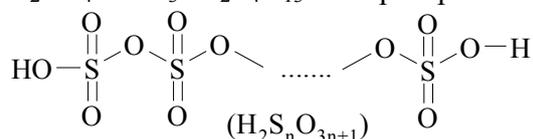
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·nSO<sub>3</sub>≡H<sub>2</sub>S<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – хорошо растворяет SO<sub>3</sub>.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+SO<sub>3</sub>=H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – дисерная кислота

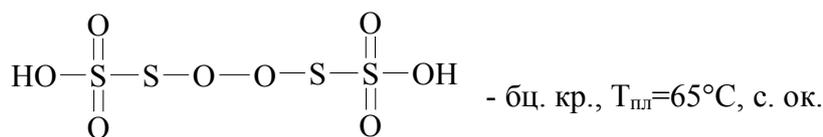
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+2SO<sub>3</sub>=H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>10</sub> – трисерная кислота

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+3SO<sub>3</sub>=H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>13</sub> – тетрасерная кислота

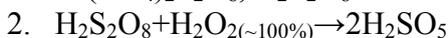
↑ сила кислоты.





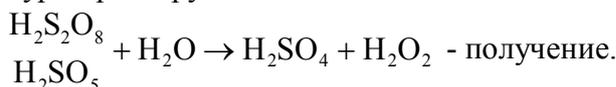


Соли  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – сильные окислители.

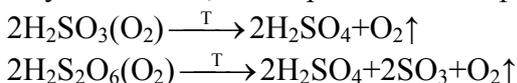


$\text{H}_2\text{SO}_5$   $\begin{matrix} \text{H}-\text{O}-\text{O} \\ \text{H}-\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$  пероксо(моно)серная кислота, бц. гигр. кр.,  
сильный окислитель, сильнее чем  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

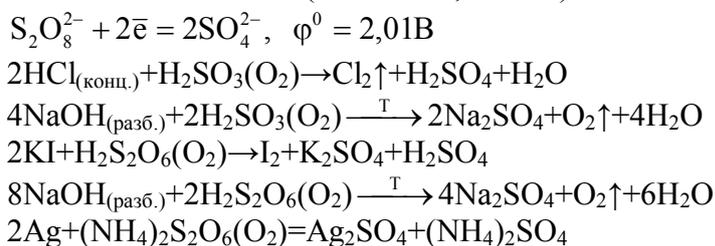
3. Бурно реагируют с водой:



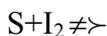
4. Неустойчивые, легко разлагаются при нагревании:



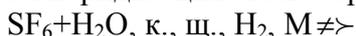
5. Сильные окислители (и кислоты, и соли).



### Галогениды.

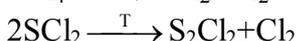
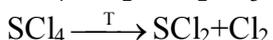
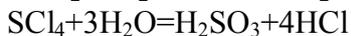
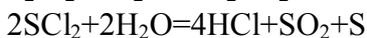


3.  $\text{SF}_6$  – очень устойчив, химически инертен, координационнонасыщенное соединение,  $\text{sp}^3\text{d}^2$  гибридизация атома серы, октаэдрическое строение, диэлектрик.



Используется в качестве инертной среды в трансформаторах, генераторах высокого напряжения и др. устройствах.

4. Хлориды неустойчивы, легко разлагаются и гидролизуются:



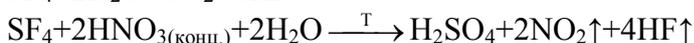
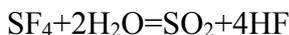
5. Молекула  $\text{S}_2\text{F}_2$  по структуре подобна  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Молекула  $\text{SCL}_2$  угловая,  $\text{sp}^2$  гибридизация атома серы.

Гексафторид  $\text{SF}_6$  – октаэдр ( $\text{sp}^3\text{d}^2$ )

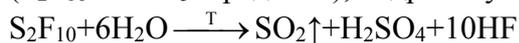
6.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  используют при вулканизации каучука и при получении безводных хлоридов.

7.  $\text{SF}_4$  – бц. газ, термически устойчив, химически активен, реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ , щелочами.



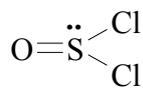
8.  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  – бесцветная жидкость, кипит без разложения ( $T_{\text{к}}=29^{\circ}\text{C}$ ), выше  $70^{\circ}\text{C}$  разлагается,

(S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> → 2·SF<sub>5</sub> – радикал), гидролизуется (медленно):



### Тионилгалогениды.

PCl<sub>5</sub> + SO<sub>2</sub> → POCl<sub>3</sub> + SOCl<sub>2</sub> – хлористый тионил (оксид-дихлорид серы);



с учетом электронной пары атома серы гибридизация sp<sup>3</sup> – тетраэдр.

Известны: SOF<sub>2</sub> – бесцветный газ, SOCl<sub>2</sub> – бесцветная жидкость, SOBr<sub>2</sub> – оранжевая жидкость.  $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$  ↑ T<sub>пл</sub>, T<sub>к</sub>.

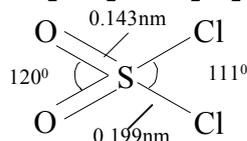
SOCl<sub>2</sub> реагирует с H<sub>2</sub>O:



химически активен, используется как растворитель для неполярных веществ.

### Сульфурилгалогениды.

SO<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> → SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – хлористый сульфурил.



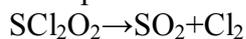
(sp<sup>3</sup> – искаженный тетраэдр)

SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> – бц. газ, н.р. H<sub>2</sub>O

SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – бц. ж., гидролизуется:

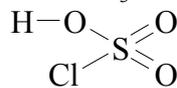
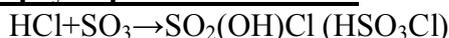


Химически активен, реагирует с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, щелочами, оксидами и фторидами металлов. При стоянии разлагается:



Неводный растворитель для хлоридов металлов.

### Хлорсульфоновая кислота.



HSO<sub>3</sub>Cl – бесцветная жидкость, неустойчивая, на воздухе дымит,

T<sub>к</sub> = 150°C, разлагается водой, щелочами, химически активная.



SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HSO<sub>3</sub>Cl – хлорирующие реагенты в органическом синтезе.

## 7.5. СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ.

### 7.5.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

Основные свойства элементов приведены в табл. 7.1.

1. При переходе от O и S к Se и Te, Po наблюдается усиление металличности элементов: возрастают радиусы (0,116нм Se → ↑ 0,17нм Po), понижаются ЭИ (9,75эВ Se → ↓ 8,4эВ Po).

Se подобен S, Po – металл и подобен Bi и Pb, Te занимает промежуточное положение.

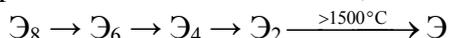
Многие соединения являются аналогами (подобными) соединений типичных металлов.

2. Характерно (как для серы) многообразие СО от –II до +VI. Наблюдается устойчивость СО +IV.

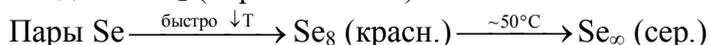
3. Характерно повышение КЧ до 6-8 (особ. у Te, Po).

4. Как и для серы характерны σ связи, полимеризация и наличие нескольких модификаций (неметаллического и металлического типа).

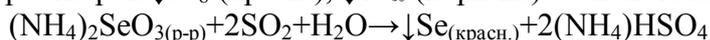
Пары Se и Te как и S состоят, в зависимости от температуры, из различных молекул:



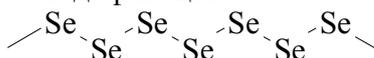
Э<sub>2</sub> – подобны O<sub>2</sub> (парамагнитны)



Из растворов  $\downarrow \text{Se}_8$  (красн.),  $\downarrow \text{Te}_\infty$  (коричн.)  $\rightarrow$  неметаллическая модификация.



Наиболее устойчивые металлические модификации:



цепочечная структура.

Серый  $\text{Se}_\infty$  (КР Г)

Серовато-белый  $\text{Te}_\infty$  (КР Г).

$\text{Te}_\infty$  - напоминает металлы, но хрупок ( $\rightarrow$  Sb).

Po – серебристо-белый металл, имеет две модификации:  $\alpha$ -Po (куб.),  $> 36^\circ\text{C}$   $\beta$ -Po (ромб.).

#### Физические свойства.

Se – легкий (4,8 г/см<sup>3</sup>); Te, Po – тяжелые (6,3 и 9,3 г/см<sup>3</sup>)

Se, Te – хрупкие, твердые; Po – мягкий.

Низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$  (слабые Э—Э связи).

Se, Te – полупроводники ( $\Delta E$ , эВ 1,8 и 0,35).

#### Химические свойства.

По ряду  $\text{S} < \text{Se} < \text{Te} < \text{Po}$   $\uparrow$  химическая активность, восстановительная активность,

$\downarrow$  окислительная активность.

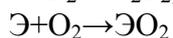
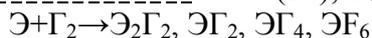
По ряду  $\text{S(IV)} \text{ Se(IV)} \text{ Te(IV)}$   $\uparrow$  окислительная активность и  $\downarrow$  восстановительная активность.

Если  $\text{S(IV)}$  – восстановитель, то  $\text{Se(IV)}$  – окислитель.

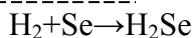
Se, Te – подобны S: устойчивы на воздухе, нерастворимы в воде.

**$\uparrow \text{T}$ :** Химически активны при нагревании, взаимодействуют с НМ и М, могут быть восстановителями и окислителями.

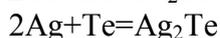
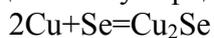
Восстановители: Э  $\rightarrow$  Э(IV), Э(VI) - легко окисляются активными окислителями:



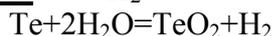
Окислители: Э  $\rightarrow$  Э(-II). Только с  $\text{H}_2$  и М.



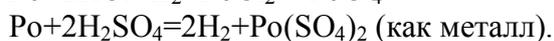
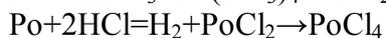
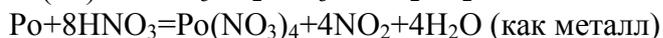
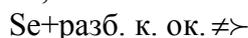
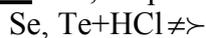
Se, Te образуют при взаимодействии с металлами селениды, теллуриды и полониды подобные сульфидам состава  $\text{M}_2\text{Э}$ ,  $\text{MЭ}$  и др.



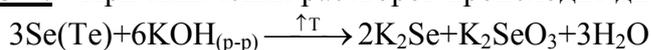
**$\text{H}_2\text{O}$ :**  $\text{Se} + \text{H}_2\text{O} \neq$



**$\text{H}_n\text{A}$ :** Se, Te реагируют только с кислотами окислителями:



**$\text{MOH}$ :** При кипячении растворов происходит диспропорционирование:



Нахождение в природе.

Se, Te рассеянные элементы, собственных месторождений не имеют, кларки низкие: Se  $5 \cdot 10^{-2}\%$  (67 место) и  $\sim 5 \cdot 10^{-3}\%$  (72 место).

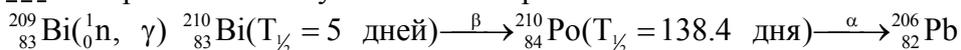
Встречаются в сульфидных рудах Cu, Pb, Hg, Ag, Au и в самородной сере. Полоний содержится в рудах U и Th как продукт распада (ряд урана).

Основные источники: Se, Te – шламы электролитического рафинирования меди, отходы сернокислотного производства и отходы переработки сульфидных руд. Po получают искусственно.

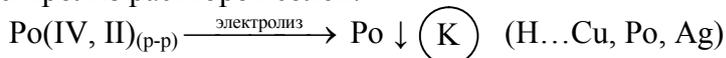
### Получение.

1. Отходы, шламы +  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SeO}_2 + \text{TeO}_2 \xrightarrow[10-12\text{M HCl}]{+\text{SO}_2} \downarrow \text{Se} + \text{SO}_3 (\text{Te}_{(p-p)}) \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \downarrow \text{Te}$

2.  $\text{Po}_2$  Применяют облучение Bi нейтронами:



Электролиз растворов солей:



### Применение.

#### Селен:

1. Основной потребитель – полупроводниковая техника.
2. Ксерокопирование.
3. Производство стекла (удаление Fe).
4. Фотоэлементы.
5. Вулканизация каучука.

#### Теллур:

1. Производство свинцовых кабелей (до 0,1% повышает твердость и эластичность).
2. Полупроводники.
3. Вулканизация каучука.
4. Производство окрашенного стекла и форфора.

#### Полоний.

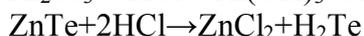
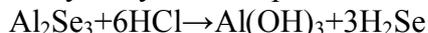
1. Применяется в качестве  $\alpha$ -источника.

## 7.5.2. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

### Соединения с водородом.

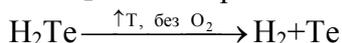
1. Селеноводород  $\text{H}_2\text{Se}$  и теллуриодород  $\text{H}_2\text{Te}$  – бесцветные ядовитые газы с неприятным запахом. По свойствам и строению подобны сероводороду. Более токсичны и менее устойчивы, чем  $\text{H}_2\text{S}$  и, в отличие от сероводорода, они эндотермичны ( $\Delta G_f^0 > 0$ ).

Поэтому получают их разложением селенидов и теллуридов разбавленными кислотами:



2. По ряду  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{Se} - \text{H}_2\text{Te} \downarrow$  устойчивость и прочность связи Э—H,  $\uparrow$  восстановительная активность и кислотные свойства.  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  более сильные кислоты ( $K_K \text{H}_2\text{Se} 1,9 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{H}_2\text{Te} 2,3 \cdot 10^{-3}$ ), чем уксусная кислота ( $K_K = 2 \cdot 10^{-5}$ ).

$\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$  легко разлагаются и окисляются:



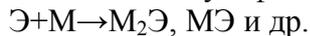
3. Получены полиселениды и полителлуриды ( $\text{Na}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Te}_6$  и др.), но водородные соединения  $\text{H}_2\text{Э}_n$  не выделены.

4.  $\text{PoH}_2$  менее стабилен, чем  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ . Разлагается в момент получения (аналогично  $\text{BiH}_3$ ). Получают по реакции:

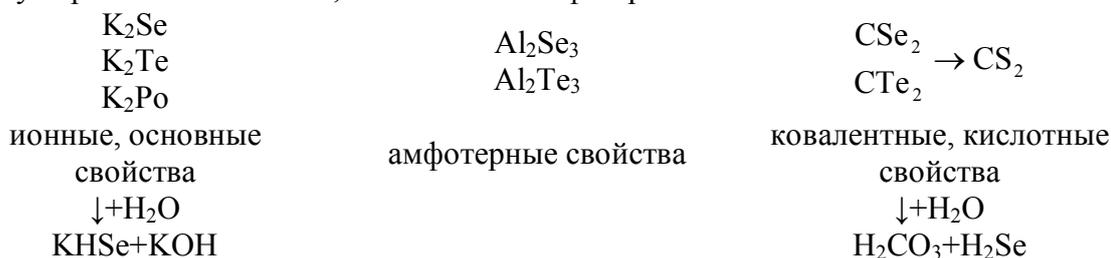


### Соединения с металлами.

1. Аналогичны сульфидам. Образуются при взаимодействии элементов при нагревании:



2. Могут проявлять основные, кислотные и амфотерные свойства:



3. Многие селениды и теллуриды – полупроводники: ZnЭ, CdЭ, HgЭ, PbЭ, GaSe, InSe. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> – применяют в термоэлектрических генераторах; CdTe – солнечные батареи, лазеры, фотосопротивления.

4. CdSe – производство рубинового стекла.

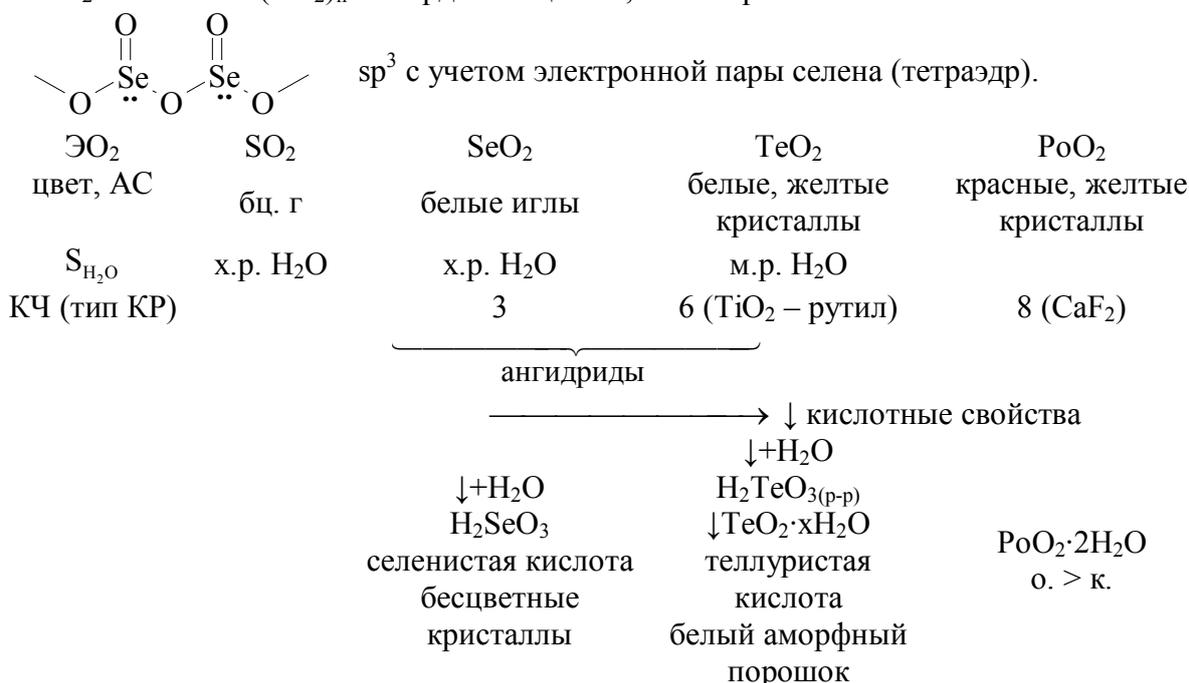
5. Ti, Al, Fe, Au+Po ≠>. Образует только сплавы (как Bi).

Селениды и теллуриды переходных металлов имеют ионно-ковалентно-металлический тип связи, разнообразный состав M<sub>2</sub>Э<sub>3</sub>, M<sub>3</sub>Э<sub>4</sub>, MeЭ, M<sub>2</sub>Э и др. Многие имеют нестехиометрический состав. При малом содержании Se, Te обладают металлическими свойствами. С увеличением содержания Se(Te) возрастает доля ковалентной связи и от металлической проводимости происходит переход к полупроводниковой.

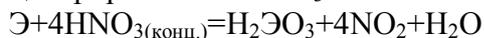
### Соединения с кислородом.

#### Соединения Э(IV) с кислородом.

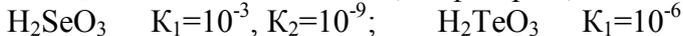
1. При нагревании Se и Te сгорают на воздухе или в кислороде с образованием диоксидов ЭО<sub>2</sub>:



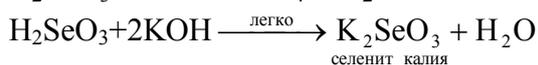
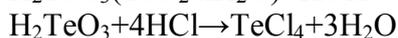
2. Селенистая и теллуристая кислоты образуются при окислении Se и Te концентрированной HNO<sub>3</sub>:



3. H<sub>2</sub>ЭO<sub>3</sub> – слабые кислоты, амфотерны, особенно теллуристая:

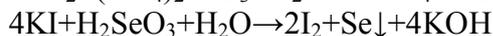
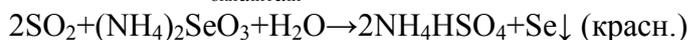
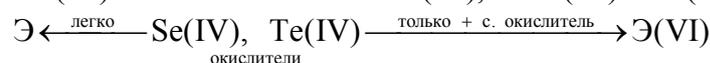


Амфотерность H<sub>2</sub>ЭO<sub>3</sub>:



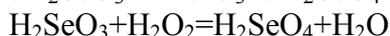
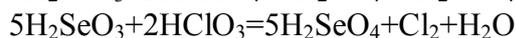
4. Окислительно-восстановительные свойства.

Если S(IV) – восстановитель → S(VI), то Se(IV) и Te(IV) – окислители:



### Соединения Se(VI) с кислородом.

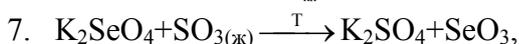
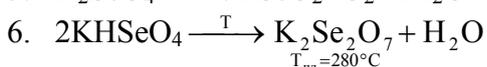
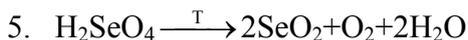
#### 1. Получение $H_2SeO_4$ .



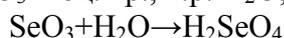
2.  $H_2SeO_4$  – селеновая кислота, сильный окислитель и сильная кислота =  $H_2SO_4$ ,  $K_2=10^{-2}$ , бесцветные гигроскопичные кристаллы, легко образует гидраты  $H_2SeO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=1, 2, 4, 6$ ).

3. Соли:  $KHSeO_4$  – гидроселенаты,  $K_2SeO_4$  – селенаты. Подобны сульфатам, лучше растворимы в воде.

$BaSeO_4$  – х.р.  $H_2O$ .

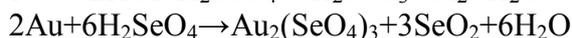


$SeO_3$  – бц. кр., х.р.  $H_2O$ , ангидрид, 2 модификации.

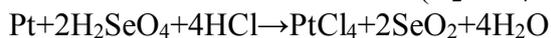


8.  $SeO_3$  и  $H_2SeO_4$  – сильные окислители  $> H_2SO_4$ :

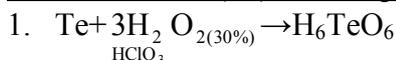
Если  $HCl + H_2SO_4 \neq >$



Особенно сильный окислитель – ( $H_2SeO_4 + HCl$ ), как ( $HNO_3 + HCl$ ).



### Соединения Te(VI) с кислородом.



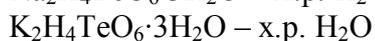
$H_6TeO_6$  – ортотеллуровая кислота, бц. кр., р.  $H_2O$ ,  $T_{пл}=136^\circ C$  (р), сл. к.:  $K_1=10^{-8}$ ,  $K_2=10^{-11}$ ,  $K_3=10^{-15}$ .

2. октаэдр



Теллулаты  $M_2TeO_4$  подобны и изоструктурны с сульфатами  $M_2SO_4$ .

Известны:  $Na_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$  – м.р.  $H_2O$



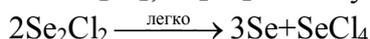
↓  $Ag_6TeO_6$  и др.

### Галогениды.

#### Галогениды селена

1.  $SeF_n$  – подобны соответствующим соединениям серы.

2. Но!  $Se_2Cl_2$ ,  $Se_2Br_2$  менее устойчивы, чем  $S_2Cl_2$ :

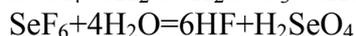
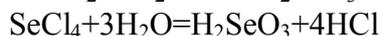


$Se_2Cl_2$ , как и  $S_2Cl_2$ , используют при вулканизации каучука.

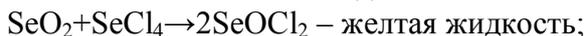
3.  $SeF_4$ ,  $SeCl_4$ ,  $SeBr_4$  более устойчивы, чем  $SF_4$ .

4.  $SeF_6$  – бц. газ (как  $SF_6$ ) наиболее устойчив, но, в отличие от  $SF_6$ , легко гидролизуются.

5. Все галогениды Se химически активные, легко гидролизуются.



6. Известны и оксогоалогениды:

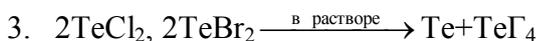
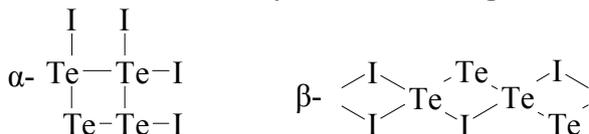


7. Получены комплексные галогениды, что свидетельствует о проявлении металлических свойств селеном.  $\text{CsSeF}_5$ ,  $\text{M}_2\text{Se}\Gamma_6$  ( $\Gamma = \text{F} - \text{I}$ )

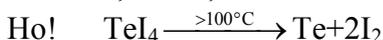
#### Галогениды теллура.

1. Галогениды Te отличаются от аналогичных соединений серы и селена. Все они кристаллические вещества, лишь  $\text{TeF}_6$  – газ. Ближе к типичным солям металлов, чем к галогенангидридам.

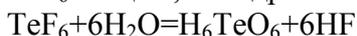
2. Известны  $\alpha$ - $\text{Te}_4\text{I}_4$  и  $\beta$ - $\text{Te}_4\text{I}_4$  – кластеры.



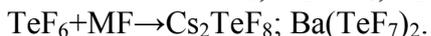
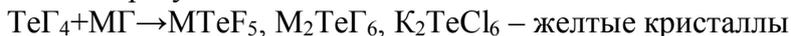
4.  $\text{TeF}_4, \text{TeCl}_4, \text{TeBr}_4$  – плавятся и кипят без разложения.



5.  $\text{TeF}_6$  – бц. г., л. гидр.:



6. Легко образуются комплексные соединения:



## Глава 8. ЭЛЕМЕНТЫ VII А ГРУППЫ.

${}^9\text{F}$	${}^{17}\text{Cl}$	${}^{35}\text{Br}$	${}^{53}\text{I}$	${}^{85}_{210}\text{At}$
<b>Фтор</b>	<b>Хлор</b>	<b>Бром</b>	<b>Иод</b>	<b>Астат</b>

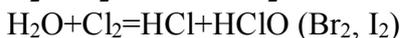
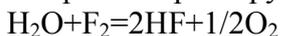
### 8.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. Групповое название – «галогены» (солеобразователи).

2. Сильное отличие фтора от хлора – иода. Фтор имеет ограниченные валентные возможности (элемент II периода, нет d АО), имеет максимальную ЭО, что определяет его сильные акцепторные свойства и единственную СО – I. По отношению ко всем элементам фтор – окислитель.

3. Для хлора характерно многообразие СО от –I до +VII и большие валентные возможности.

4. Фтор иначе реагирует с водой, чем другие галогены:



5. HF, благодаря сильным водородным связям ассоциирован в  $(\text{HF})_n$  ( $n=1-4$  в парах,  $n>4$  в жидком HF). В водных растворах образуются устойчивые гидрофторид-анионы  $\text{HF}_2^-$  и известны соединения  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{KN}_2\text{F}_3$ ,  $\text{KN}_3\text{F}_4$  и др., которые нехарактерны для других галогенов.

6. Свойства ( $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$  HF) сильно отличаются от аналогичных свойств остальных галогеноводородов HГ (Cl – At).

7. Галогены – типичные неметаллы, сильные окислители (особ.  $\text{F}_2$  – самый сильный окислитель!), очень высокая химическая активность: реагируют практически со всеми металлами и неметаллами.

8. Характерны соединения с М и НМ:  $\text{HF}$ ,  $\text{M}_n\text{F}$  ( $\text{F}=\text{F}-\text{I}$ ).
9. Для  $\text{Cl}-\text{I}$  характерно разнообразие соединений с кислородом: оксиды, кислоты, соли.
10. Галогены взаимодействуют между собой с образованием межгалогенных соединений  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{IF}_7$  и др. Известны и галогенатные комплексы  $\text{Cs}[\text{ICl}_4]=\text{Cs}[\text{I}(\text{Cl}_2)_2]$  и т. п.
11. Галогены имеют широкое практическое применение в химической технологии, металлургии, сельском хозяйстве, медицине, в пищевой промышленности и в научных исследованиях.

### 8.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

**Фтор:** 1886г. получен впервые Анри Муассаном (Франция, Париж) электролизом  $\text{HF}$ :  
 $\text{HF}(\text{KF}) \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + \text{F}_2 \uparrow$

Фтор от греческого «*фторос*» - разрушающий.

Латинское название – *Fluorum* – Ф. Русское название – Фтор.

**Хлор:** Открыт К. Шееле в 1774г. (Швеция, Упсала) при изучении действия  $\text{HCl}$  на  $\text{MnO}_2$ :  
 $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Хлор от греческого «*хлорос*» - зеленоватый. Название предложено в 1812г.

Латинское название – *Chlorum* – Cl. Русское название – Хлор.

**Бром:** Открыт К. Левигом (Германия, Гейдельберг) в 1825г. Получен в большом количестве А. Баларом (1826г. Франция, Монпелье) из золы морских водорослей.

Бром от греческого «*бромос*» - зловонный.

Латинское название – *Bromum* – Br. Русское название – Бром.

**Иод:** Открыт в 1811г. Б. Куртуа (Франция, Париж) при исследовании солей, выделенных из морских водорослей.

Иод от греческого «*иодос*» - фиолетовый.

Латинское название – *Iodum* – I. Русское название – Иод.

**Астат:** В 1940г. получен Д.Р. Корсоном, К.Р. Миккензи и Э. Сегре (США).

Астат от греческого «*астатос*» - неустойчивый.

Латинское название – *Astatium* – At. Русское название – Астат.

### 8.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

1. ЭК.  ${}^9\text{F}$   $2s^2p^5$   ${}^{17}\text{Cl}$   $ns^2p^5d^0$   $\xrightarrow[\text{легко}]{+e^-}$   ${}^{35}\text{Br}$   $> ns^2p^6$  (ЭК БГ)  $\rightarrow$  харак. СО –I.  ${}^{53}\text{I}$

2. СО. только –I

$-I$   $+I$   $+III$   $+V$   $+VII$   
 $\text{HCl}$   $\text{ClF}$   $\text{ClF}_3$   $\text{ClF}_5$   $\text{IF}_7$

ЭО – 4,1 - максимальная

3. Наблюдается сильное отличие F от  $\text{Cl}-\text{I}$ : нет d и f АО, СО только –I, макс. ЭО  $\rightarrow$  фтор только окислитель.

$\text{Cl}-\text{I}$  – многообразие СО: от –I до +VII, могут быть окислителями и восстановителями.

4. Атомные радиусы – самые малые в периоде ( $\text{F} \rightarrow \uparrow \text{I}$ ).

5. ЭИ, СЭ, ЭО – самые высокие в периоде ( $\text{F} \rightarrow \downarrow \text{I}$ ) (табл. 8.1).

6. Элементы VIIA группы типичные неметаллы, сильные окислители:

( $\text{F} \rightarrow \downarrow \text{I}$  неметаллические свойства; I, At – проявляют металлические свойства).

#### Физические свойства.

1. Подобно  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  образуют прочные молекулы  $\text{Э}_2(\sigma+\pi)$ :  $\text{F}_{2(\text{г.})}$ ,  $\text{Cl}_{2(\text{г.})}$ ,  $\text{Br}_{2(\text{ж.})}$ ,  $\text{I}_{2(\text{к.})}$ .

2. Проявляют токсичность.

3. Слабые межмолекулярные связи  $\text{Э}_2-\text{Э}_2 \rightarrow$  низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$  ( $\text{F} \rightarrow \uparrow \text{I}$ ):

	F	Cl	Br	I
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-220,6	-100,9	-7,2	113,5
$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	-187,7	-34,2	58,8	184,5

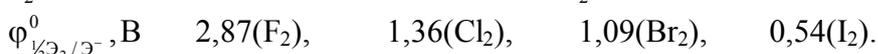
Таблица 8.1 Элементы VIIA группы.

$z\text{Э}$	${}^9\text{F}$ Фтор Fluorum	${}^{17}\text{Cl}$ Хлор Chlorum	${}^{35}\text{Br}$ Бром Bromum	${}^{53}\text{I}$ Иод Iodum	${}^{85}\text{At}$ Астат Astatium		
$A_r$	18,994032	35,4527	79,904	126,90447	209,9871		
ЭК	$[\text{He}]2s^2 2p^5$	$[\text{Ne}]3s^2 3p^5$	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^5$	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$		
СО	-I, 0	-I, 0, I, III, (IV), V, (VI), VII					
$r_{\text{э}}, \text{нм}$	0,064	0,099	0,114	0,1333	0,1146		
$r_{\text{э}^-}, \text{нм}$	0,133	0,181	0,196	0,220	0,227		
$r_{\text{э}^{2+}}, \text{нм}$		0,026	0,039	0,050	0,062		
$V_M, \text{см}^3$	18,05 (85К)	17,46 (113К)	19,73 (123К)	25,74	д.о.		
ЭИэ→э <sup>+</sup> , эВ	17,43	13,01	11,84	10,45	9,50		
СЭэ→э <sup>-</sup> , эВ	3,45	3,61	3,37	3,0	2,8		
ЭО	4,1 (3,98)	2,8 (3,16)	2,74 (2,96)	2,21 (2,66)	1,96		
Кларк, масс. доли, %	0,095	0,013	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	следы		
Место	12	20	62	64			
Изотопы, (%)	19 (100)	35 (75,77) 37 (24,23)	79 (50,69) 81 (49,31)	127 (100)	210 $T_{1/2}=8,1$ ч. 211 $T_{1/2}=7,2$ ч.		
Открытие	год	1886	1774	1825	1826	1811	1940
	автор	А. Муассан	К. Шееле	К. Левит	А. Балар	Б. Куртуа	Д.Р. Корсон, К.Р. Миккензи Э. Сегре
	страна	Франция	Швеция	Германия	Франция	Франция	США
	город	Париж	Упсала	Гейдельберг	Монпелье	Париж	
АС	газ	газ	жидкость		твердые в-ва (кристаллы)		
Цвет	бесцветный	светло-зеленый	желто-зеленый		черно-фиолетовый		
КР	$\alpha\text{-F}_2$ (Р) $\beta\text{-F}_2$ (К) $\alpha \rightarrow \beta$ 45,6К	ТГ ОР ТГ→ОР 100 К	ОР (120К)		ОР		
$l_{\text{э} \rightarrow \text{э}}, \text{нм}$	0,142	0,199	0,229	0,267	~0,290 (расчет)		
$E_{\text{э} \rightarrow \text{э}}, \text{кДж/моль}$	159	242,8	192,6	150,7	110		
$d_{\text{тв}}, \text{г/см}^3$	1,3	2,030 (113К)	4,050 (123К)	4,930 (293К)			
$d_{\text{ж}}, \text{г/см}^3$	1,516 (85К)	1,507 (239К)	3,1226 (293К)				
$d_{\text{л}}, \text{г/л}$	1,696 (273К)	3,214 (273К)	7,59				
$T_{\text{пл}}, \text{°C}$	-220,6	-100,4	-7,2	113,5	~302 (расчет)		
$T_{\text{к}}, \text{°C}$	-187,7	-34,2	58,8	184,5	~337 (расчет)		
$\varphi_{\text{э}_2/\text{э}_2^-}^0$ (aq), В	2,866	1,358	1,087	0,621	0,2		
$\varphi_{2\text{HЭО}/\text{э}_2(\text{к})}^0$ , В		1,630	1,504	1,44	0,7 2AtO/At <sub>2</sub> (ш) 0,0		
$\varphi_{2\text{HЭО}_2/\text{э}_2(\text{к})}^0$ , В		1,659					
$\varphi_{2\text{ЭО}_3^-/\text{э}_2(\text{к})}^0$ , В		1,468	1,478	1,20			
$\varphi_{2\text{ЭО}_4^-/\text{э}_2(\text{к})}^0$ , В		1,34		$\text{IO}_4^-/\Gamma$ (к) 1,4 $\text{H}_5\text{IO}_6/\Gamma$ (к) 1,24			
ТП, ВТ/(м·К) (300К)	0,0279 (г.)	0,0089 (г.)	0,122 (ж.)	0,449	1,7		
ОТП (Hg=1)	0,0033	0,001067	0,0146	0,0538	0,204		
$\Delta H_{\text{f}}^0$ (тв) и $\Delta G_{\text{f}}^0$ (тв), кДж/моль	0 (F <sub>2</sub> , г)	0 (Cl <sub>2</sub> , г)	0 (ж)	0 (тв)	0 (тв)		
$\Delta H_{\text{f}}^0$ (г), кДж/моль	78,99 (F, г)	121,679 (Cl, г)	111,884	62,438 (I <sub>2</sub> , г) 106,838 (I, г)			
$\Delta G_{\text{f}}^0$ (г), кДж/моль	61,91 (F, г)	105,680 (Cl, г)	82,396	19,327 (I <sub>2</sub> , г) 70,250 (I, г)			
$\Delta H_{\text{гидр.}} \Gamma^-$ , кДж/моль	-535,9	-405,7	-368,0	-301,7	д.о.		
$\Delta H_{\text{пл.}}$ , кДж/моль	5,10	6,41	10,60	15,56	23,8		
$\Delta H_{\text{исп.}}$ , кДж/моль	6,55	20,42	30,31	41,81			
$\Delta H_{\text{дис}} \Gamma_2$ , кДж/моль	159,1	242,8	192,6	150,7			

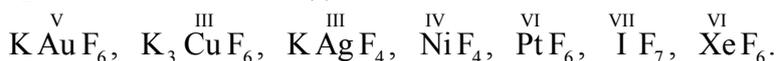
$\rho_{\text{Кдис. Г}_2}$	2,4	6,8	4,5	2,6	
$S^0$ , Дж/(К·моль)	202,78 F <sub>2</sub> (г.) 158,794 F (г.)	223,066 Cl <sub>2</sub> (г.) 165,198 Cl (г.)	152,23 (тв.) 175,022 (г.)	116,135 (тв.) 260,69 I <sub>2</sub> (г.) 180,791 I (г.)	
$C_p$ , Дж/(К·моль)	31,30 F <sub>2</sub> (г.) 22,744 F (г.)	33,907 Cl <sub>2</sub> (г.) 21,840 Cl (г.)	75,689 (тв.) 28,786 (г.)	54,438 (тв.) 36,90 I <sub>2</sub> (г.) 20,786 I (г.)	
СЗТН, барн	0,0096	35,5	6,8	6,2	
Мировое пр-во, т/год	$4,7 \cdot 10^6$ CaF <sub>2</sub>	$168 \cdot 10^6$ NaCl	$3,3 \cdot 10^5$ Br <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^4$	невесомые кол-ва
Биологическая роль	Физиологически активные элементы. Участвуют в биохимических процессах. Препараты на их основе используются в качестве лечебных. Хлор и йод незаменимы для жизнедеятельности.				отсутствует
	Содержится в костной ткани, зубах, ногтях (Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F – фторапатит)	Активирует ферменты желудочного сока, NaCl необходим для выработки HCl в желудке	Концентрируется в железах внутренней секреции (гипофизе), влияет на работу ЦНС	Влияет на синтез белков, жиров, гормонов. Концентрируется в щитовидной железе	
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	2,6г (0,02%)	95г (0,2%)	260 мг	15-25 мг	нулевое
Суточное поступление с пищей	0,3-0,5 мг	3,00-6,60 г	0,8-24 мг	0,1-0,2 мг	
Суточная потребность	1,5-3 мг			150 мкг	
Токсичность	очень токсичны F <sub>2</sub> и HF	токсичен Cl <sub>2</sub>	очень токсичен Br <sub>2</sub>	токсичны I <sub>2</sub> и NaI	токсичен, т.к. радиоактивен
ПДКс.с., мг/м <sup>3</sup>	CaF <sub>2</sub> 0,03 HF 0,005 NaF 0,01	Cl <sub>2</sub> 0,001 мг/л	Br <sub>2</sub> 0,04 HBr 0,1	Иод и NaI 0,03	

### Химические свойства.

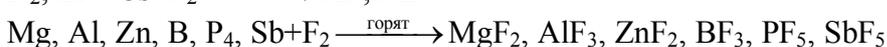
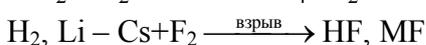
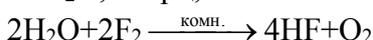
1. Самая высокая химическая активность, самые сильные окислители (особ. F<sub>2</sub>!).



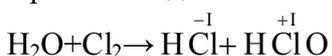
2. F<sub>2</sub> окисляет элементы до высших степеней окисления:



3. F<sub>2</sub> – I<sub>2</sub> – реагируют практически со всеми металлами и неметаллами. В атмосфере F<sub>2</sub> горят H<sub>2</sub>O, кварц, многие оксиды и воспламеняются многие элементы:



4. При взаимодействии с H<sub>2</sub>O Cl<sub>2</sub> – I<sub>2</sub> диспропорционируют:



### Нахождение в природе.

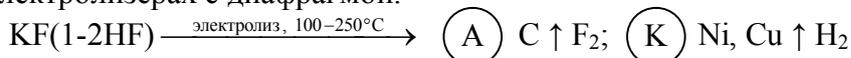
В силу высокой химической активности в природе встречаются только в виде соединений. Основные природные соединения: CaF<sub>2</sub> – флюорит, NaCl – галит, KCl – сильвин, NaCl·KCl – сильвинит, Ca(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – лаутарит, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – криолит, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – бишофит, KCl·MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – карналлит, KBr·MgBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – бромкарналлит, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F – фторапатит. Промышленными источниками Br и I являются воды соленых озер и нефтяных скважин. Иод иногда извлекают из золы ламинарии – морской капусты.

Воды морей и океанов содержат значительные количества фтора, хлора, брома и иода в виде галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов.

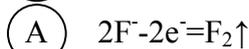
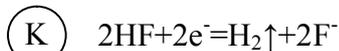
Наиболее распространены фтор и хлор, занимающие 12 и 20 места по содержанию в земной коре. Бром и иод более редкие и не имеют собственных больших скоплений. Астат встречается в рудах U и Th. В земной коре содержится всего лишь 69мг At.

#### Получение.

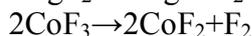
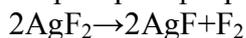
Фтор. Получение фтора осуществляют электролизом смеси HF+KF или  $\text{KN}_2\text{F}_3$ ,  $\text{KN}_3\text{F}_4$  в электролизерах с диафрагмой.



Процесс электролиза заключается в электролизе HF:



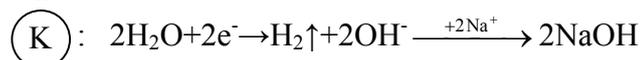
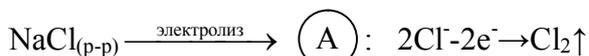
В лаборатории фтор получают с помощью термолиза фторидов:



Хранят и перевозят в цистернах, сосудах из нержавеющей стали, никеля, меди или алюминия.

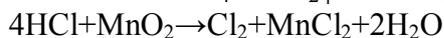
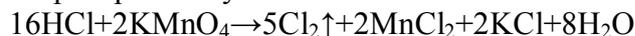
#### Хлор.

Электролиз растворов NaCl – основной промышленный метод получения.



Продукты электролиза NaCl:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , NaOH.

В лаборатории получают окислением HCl:



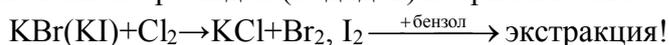
$4\text{HCl} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кат. CuCl}_2, \sim 400^\circ\text{C}} 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  – этот метод ранее применялся в промышленности. Используют сильные окислители:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и т.д.

#### Бром, иод.

Окислением HBr, HI (как хлор!):

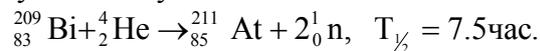


Окислением бромидов (иодидов) натрия и калия:



#### Астат.

Получают искусственно:



Наиболее устойчив  ${}^{210}\text{At}$ ,  $T_{1/2} = 8.3 \text{ час.}$

## 8.4. ФТОР $\text{F}_2$ .

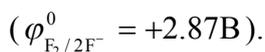
### Физические свойства.

$\text{F}_2$  – светло-желтый газ с резким специфическим запахом, токсичен.

У атома фтора очень высокая ЭИ=17,42 эВ, нельзя получить ион  $\text{F}^+$ . Фтор типичный активный неметалл с резко выраженной тенденцией к присоединению одного электрона с образованием октета во внешней электронной оболочке. В соединениях фтор всегда в виде аниона  $\text{F}^-$ . У фтора СО только –I и 0.

### Химические свойства.

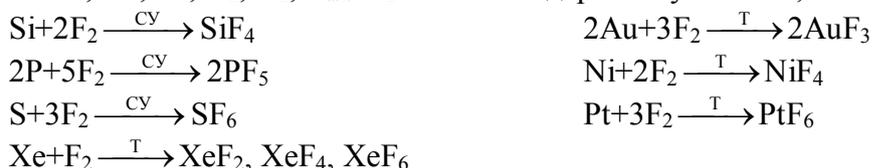
Химическая активность фтора очень высокая. Фтор самый сильный окислитель:



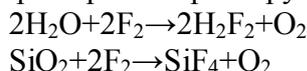
Высокую активность фтора обуславливают:

1. Низкая  $E_d$   $F_2(151) < E_d Cl_2(243)$ , т.к. у  $F_2$  нет d АО и нет дополнительного упрочнения связей за счет  $\pi$  связей.
2. Низкая  $E_a$ .
3. Высокая прочность химических связей  $\text{Э—F}$ :  
 $E_d(\text{H—F})(566) > E_d(\text{H—O})(460) > E_d(\text{H—Cl})(430)$
4. Фтор энергично реагирует с неметаллами и металлами, окисляя их до высшей степени окисления.

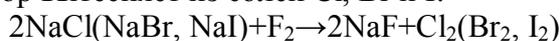
Лишь He, Ne, Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_{ал.} + F_2 \neq$  в стандартных условиях,



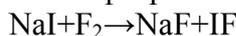
Фтор энергично реагирует с  $H_2O$ ,  $SiO_2$ :



Фтор вытесняет из солей Cl, Br и I:



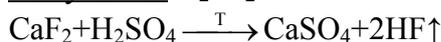
При этом фтор может взаимодействовать с ними:



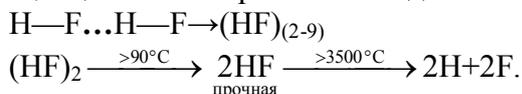
#### 8.4.1. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

##### **Фторид водорода HF.**

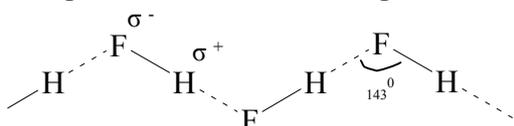
1. Получение:  $H_2 + F_2 \xrightarrow{\text{горит}} 2HF$  (Т до  $\sim 4000^\circ\text{C}$ )



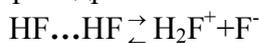
2. HF – бесцветный газ, ядовит, прочные H-связи  $H...F$  ( $\sim 42 \text{ кДж/моль}$ ), отсюда ассоциация в газообразном и жидком состоянии и большая полярность:



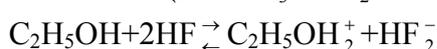
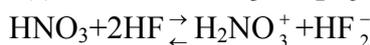
3. В твердом, жидком и газообразном состоянии – цепи:



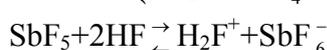
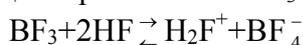
4. При температуре ниже  $19,6^\circ\text{C} \rightarrow (HF)_{n(ж)}$  – полярный растворитель. Собственная ионизация незначительна ( $K=2,07 \cdot 10^{-11}$ ). Образуются ионы  $H_2F^+$  – фтороний и  $HF_2^-$  – фторогидрогенат ион.



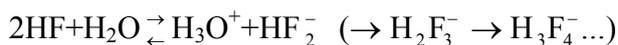
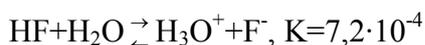
В жидком HF –  $HNO_3$  и  $C_2H_5OH$  – основания:



Акцепторы  $F^-$  ионов  $BF_3$  и  $SbF_5$  ведут себя как кислоты:



5. HF смешивается с  $H_2O$  в любых соотношениях  $S_{H_2O} = \infty$ , раствор HF в  $H_2O$  – кислота средней силы:



6. При нейтрализации HF образует фторогидрогенаты:



У Cl – I подобных соединений нет.

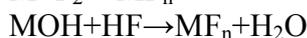
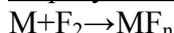
7. HF – химически активный реагент:



8. HF – токсична. Хранить в сосудах из свинца, каучука или стекла покрытого парафином.

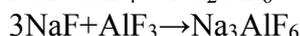
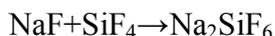
### Фториды.

1. Образуются в соответствии с реакциями:



2.  $\text{MF}_n$  – тв. в-ва, большинство т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ . Х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ : NaF – CsF,  $\text{NH}_4\text{F}$ , AgF,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{HgF}_2$ .

3. Известны комплексные фториды:



$\text{KAgF}_4$ ,  $\text{KAuF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NbF}_7$ ,  $\text{K}_2\text{WF}_8$ ,  $\text{K}_4\text{PbF}_8$ ,  $\text{K}_2\text{ReF}_9$ ,  $\text{K}_5\text{ThF}_9$  и мн. др.

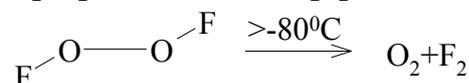
Получены сильные кислоты:  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

4. В зависимости от природы химических связей фториды могут быть основными, амфотерными и кислотными:



### Соединения с кислородом.

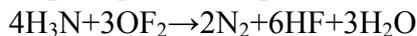
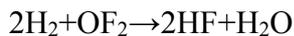
1.  $\text{O}_2 + \text{F}_2 \xrightarrow{\downarrow T, \text{эл. разряд}} \text{O}_2\text{F}_2$  – светло-коричневый газ



2.  $2\text{NaOH}(\text{р-р}) + 2\text{F}_2 = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} + \text{OF}_2$  – светло-желтый газ, устойчив до  $250^\circ\text{C}$

3. При низких температурах получены  $\text{O}_3\text{F}_2$ ,  $\text{O}_4\text{F}_2$ ,  $\text{O}_6\text{F}_2$  (F-O-O-....-O-F).

4. Все сильные окислители за счет  $\text{O}^{2+}$ , неустойчивы!



### Применение $\text{F}_2$ и его соединений.

1. Органический синтез ( $\text{BF}_3$  – катализатор).

2. Получение фреонов ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и др.), хладагентов, фторопластов (тефлона).

3. Металлургия: получение Al, Mg, U, Th, Nb, Ta и др.

4. HF – травление стекла.

5.  $\text{CaF}_2$  – оптика, флюс в металлургии.

6. NaF – обработка древесины.

7. Фторирование воды (профилактика кариеса).

8.  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{ClF}_3$  и др. – окислители ракетного топлива.

## 8.5. ХЛОР, БРОМ, ИОД.

Наиболее характерны соединения с неметаллами и металлами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и др.), соединения с кислородом (оксиды, кислоты, соли). Большое многообразие соединений и разнообразные области их практического применения. Известны различные межгалогенные химически активные соединения.

Галогены реагируют практически со всеми металлами и неметаллами:

$\Gamma_2 + \text{He, Ne, Ar, C, N}_2 (\text{Br}_2 - \text{I}_2 + \text{Kr} - \text{Rn}) \neq \gamma$

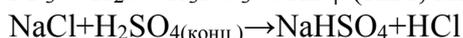
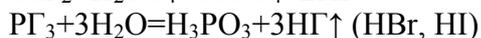
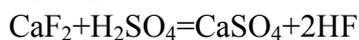
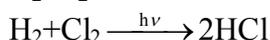
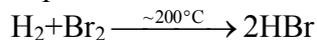
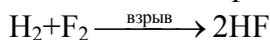
Химическая активность иода – наименьшая. Многие  $\text{Э} + \text{I}_2 \neq \gamma$

$\text{H}_2, \text{Si, M} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{T}} \text{HI, SiI}_2, \text{MI, M}^{\text{II}}\text{I}_2, \text{TiI}_4$  и др.

### 8.5.1. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

#### Соединения с водородом.

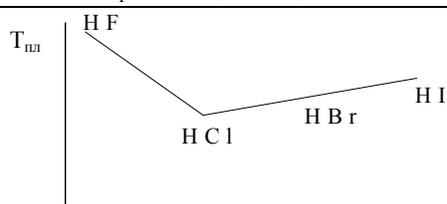
1. Галогены легко реагируют с водородом:



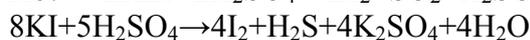
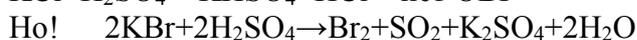
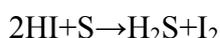
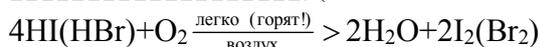
2. Галогеноводороды  $\text{H}\Gamma$  – бц. г. с резким запахом, ядовитые, тяжелее воздуха, х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .

3. В отличие от  $\text{HF}$  нет водородных связей. Отсюда низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$ .

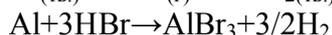
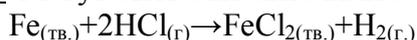
HF	HCl	HBr	HI
	→ ↑ $T_{\text{пл}}, T_{\text{к}}, \uparrow$ поляризация		
	→ ↓ $\Delta G_f^0, E_{\text{х. св.}}(\text{H}-\Gamma), \uparrow$ восстановительные свойства		



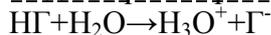
4.  $\text{H}\Gamma$  – восстановители. ( $\text{HI} \rightarrow \text{I}_2$  – сильный восстановитель!)



$\text{H}_2\text{O}$ ! Могут быть окислителями за счет  $\text{H}^+$ :



5. Водные растворы  $\text{H}\Gamma$  – сильные кислоты.



	HCl	HBr	HI
$K_{\text{к}}$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{11}$

→ ↑ сила кислот, ↓  $E_{(\text{H}-\Gamma)}$ , ↑ восстановительная активность

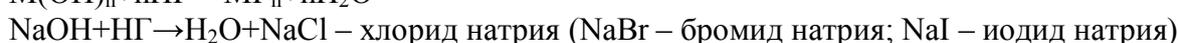
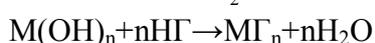
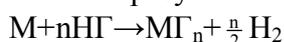
6. Образуют клатраты  $\text{H}\Gamma \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

7. Образуют азеотропные смеси.

	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	% $\text{H}\Gamma$
HCl	110	20
HBr	127	57
HI	124	48

#### Галогениды (соли $\text{H}\Gamma$ ).

1. Легко образуются по реакциям:



2.  $\text{M}\Gamma_n$  – тв. в-ва, большинство х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Т.р.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{Ag}\Gamma$  ( $\text{Cl} - \text{I}$ ) (но!  $\text{AgF}$  х.р.),  $\text{Pb}\Gamma_2$  ( $\text{PbF}_2$  х.р.),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{BiI}_3$ .

### 3. Применение.

NaCl – галит, поваренная соль – пища, консервант, получение Na, Cl<sub>2</sub>.

NaBr, NaI, KI  
CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O } медицина.

AgBr, AgI – фото.

CaF<sub>2</sub> – флюорит – оптика, металлургия (флюс).

NaF, ZnF<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> – пропитка древесины.

TiCl<sub>4</sub> – получение титана.

CaCl<sub>2</sub> – осушитель.

AgI, PbI<sub>2</sub> – искусственный дождь.

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> – криолит – получение алюминия.

### Соединения с кислородом.

1. Для хлора, брома и иода синтезированы оксиды Э<sub>m</sub>O<sub>n</sub>, гидроксиды (кислоты НЭО<sub>n</sub>) и соли МЭО<sub>n</sub> – оксогалогенаты. Устойчивость соединений возрастает по ряду



Ниже приведены известные оксиды, кислоты и некоторые соли.

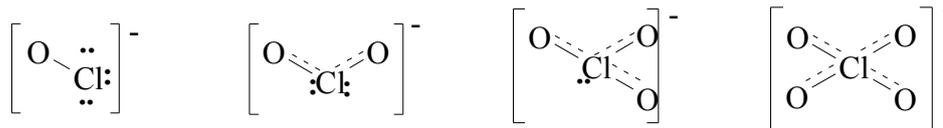
2. Оксиды Э<sub>m</sub>O<sub>n</sub> неустойчивы (Cl<sub>m</sub>O<sub>n</sub> – взрыв. в-ва), ΔG<sub>f</sub><sup>0</sup> > 0 (только I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> = -141 кДж/моль), Легко разлагаются (→ Э<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>), сильные окислители, при взаимодействии с H<sub>2</sub>O образуют кислоты.

Оксиды с нечетной степенью окисления образуют одну кислоту, оксиды с четной СО – диспропорционируют и образуют две кислоты (табл. 8.2).

Со знаком вопроса – существование точно не установлено, в скобках – существуют только в растворах.

3. Кислоты НЭО<sub>n</sub> неустойчивы, легко разлагаются в растворах (особенно при нагревании), в индивидуальном виде выделены лишь HClO<sub>4</sub>, HIO<sub>3</sub> и H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, остальные существуют только в виде растворов и существование их четко подтверждается соответствующими солями. Соли значительно устойчивее кислот и известны для всех типов кислот и различных металлов.

4. По ряду ClO<sup>·</sup> - ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> - ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> - ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> возрастает роль π-связывания и повышается устойчивость ионов:



Кратность связи Cl—O	1			1.5
<i>I</i> <sub>(Cl—O)</sub> , нм	0,170	0,164	0,157	0,145
<i>E</i> <sub>(Cl—O)</sub> , кДж/моль	209		243,7	363,5
∠ OClO		111°	106°	109°28'

По мере увеличения энергии связи Cl—O ослабевают связи O—H и кислотные свойства усиливаются по ряду:

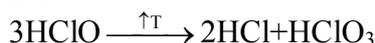
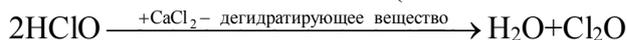
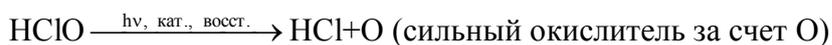
	HClO	HClO <sub>2</sub>	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
pK	7,3	1,97	~ -1	~ -10

В этом же направлении ослабевают окислительные свойства.

Таблица 8.2 Соединения с кислородом.

CO: +I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII
$\text{Cl}_2\text{O}$ желт.-кор. г. $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{HClO})$ 20% желт. р-р	$\text{Cl}_2\text{O}_2$ $(\text{ClO})$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_3?$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{HClO}_2)$	$\text{ClO}_2$ желт.-бур. г. $(\text{Cl}_2\text{O}_4$ в р-ре $\text{CCl}_4)$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_5?$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{HClO}_3)$	$\text{Cl}_2\text{O}_6$ $[\text{ClO}_2][\text{ClO}_4]$ красн. ж. дымящая $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$ бц. ж. $T_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 87^\circ\text{C}$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HClO}_4$ бц. ж.
$\text{NaClO}$ , взрыв. $70^\circ\text{C}$ $\text{LiClO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ устойчив		$\text{NaClO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ , $\text{AgClO}_2 \downarrow, \xrightarrow{\text{T}} \text{MCl} + \text{MClO}_3$ взрыв.		$\text{KClO}_3$ $(T_{\text{пл}} = 368^\circ\text{C}, T_{\text{р}} = 400^\circ\text{C})$ «бертолетова» соль $\text{NaClO}_3$ $(T_{\text{пл}} = 262^\circ\text{C}$ с разл)		$\text{KClO}_4$ $\text{NaClO}_4$
$\text{Br}_2\text{O}$ красн.-кор. ж. $\downarrow$ $(\text{HBrO})$ ~30р-р.	$\text{Br}_2\text{O}_2$	$\text{Br}_2\text{O}_3$ желт. тв. $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{HBrO}_2)$	$\text{BrO}_2$ $\text{Br}_2\text{O}_4$ $\text{O}_2\text{BrOBrO(I)}$ св. желт. кр. $\text{O}_2\text{Br-BrO}_2(\text{II})$	$\text{Br}_2\text{O}_5$ бц. тв. $\downarrow$ $(\text{HBrO}_3)$	$\text{BrO}_3?$ $\text{Br}_2\text{O}_6$ $\downarrow$ $\text{HBrO}_4$	$\text{Br}_2\text{O}_7?$
$\text{NaBrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{KBrO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ св.-желт кр. $\xrightarrow{\text{T}}$ $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$		$\text{LiBrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2$ – бел. порошки $\xrightarrow{\text{T}}$ $\text{MBr}_n + \text{O}_2$ $(+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MBr}_n^+)$ $(\text{MBrO}_3)_n$		$\text{KBrO}_3$ бел. тв. $(T_{\text{пл}} = 343^\circ\text{C}$ с разл) $\text{NaBrO}_3$ $(T_{\text{пл}} = 381^\circ\text{C})$ $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $(T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$ с разл)		$\text{KBrO}_4$
$\text{I}_2\text{O}$ $\text{I}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ оранж. кр. $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HIO} (\text{IOH})$ – оч. разб. р-ры, стабилиз. иодом	$\text{IO}$	$\text{I}_2\text{O}_3?$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{HIO}_2)?$	$\text{I}_2\text{O}_4$ $[\text{IO}]^+[\text{IO}_3]^-$ желт. кр. $(\text{IO}_2)_n$ – цепи $-\text{I}-\text{O}-\text{I}-\text{O}_2-\text{O} \dots$ $\text{I}_4\text{O}_9$ $\text{[I]}^{\text{III}}[\text{IO}_3]_3^{\text{V}}$	$\text{I}_2\text{O}_5$ бц. кр. $\Delta H_f^\circ = -184$ кДж/моль $\downarrow$ $(\text{HIO}_3)_n$ – полимер, бц. кр.	$\text{I}_2\text{O}_6$ $[\text{IO}_2]^+[\text{IO}_4]^-$ св.-желт кр. гигр., разл $>100^\circ\text{C}$ $\downarrow$ $\text{H}_5\text{IO}_6$ бц. кр. $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$ с.разл. $\downarrow 80^\circ\text{C}$ $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ $\downarrow 100^\circ\text{C}$ $\text{HIO}_4$ $\downarrow >122^\circ\text{C}$ $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$	$\text{I}_2\text{O}_7?$
$(\text{KIO})$ – только в р-рах.		$\text{KIO}_2$		$\text{KIO}_3$ $\text{NaIO}_3$ $\text{Th}(\text{IO}_3)_4 \downarrow$ – бел. н. р. $\text{HNO}_3$ $\text{AgIO}_3 \downarrow$ (бел.)	$\text{NaIO}_4$ $\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaIO}_3 + \text{NaIO}_4$	$\text{Na}_5\text{IO}_6$ орто- (разл $800^\circ\text{C}$ ) $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ $\text{Ag}_5\text{IO}_6 \downarrow$ $\text{Ag}_3\text{IO}_5$ – мезо- $\text{Ca}_2\text{I}_2\text{O}_9$ – димезо- $\text{NaIO}_4$ – метапериодат



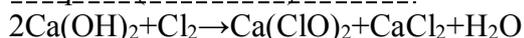


HClO медленно диспропорционирует в водном растворе, а HBrO и особенно HIO – значительно быстрее.

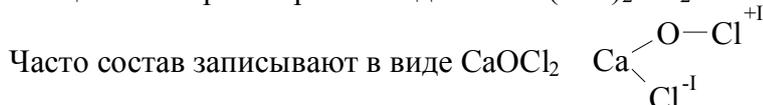
7. Соли HЭО – гипогалогениты MЭО – более устойчивы, чем кислоты и широко используются в качестве окислителей.



8. Хлорная (белильная) известь.



Из щелочных растворов осаждается  $\text{Ca(ClO)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{3}\text{Ca(OH)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – белильная известь.

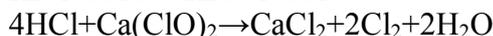
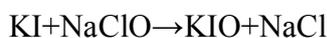
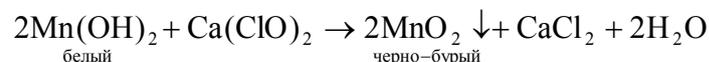
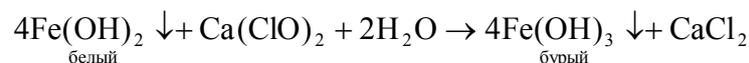
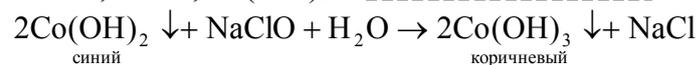


Белильная известь легко разлагается с выделением кислорода:

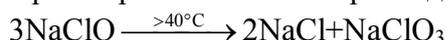


Гипохлорит кальция в виде «белильной извести» широко используется в качестве дезинфицирующего средства, для отбеливания тканей и в качестве окислителя.

9. NaClO, KClO, Ca(ClO)<sub>2</sub> – сильные окислители.

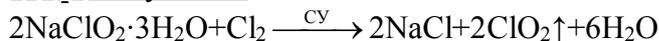


10. При нагревании гипохлориты диспропорционируют:

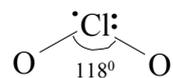


ЭО<sub>2</sub>, HЭО<sub>2</sub>, HЭО<sub>3</sub>

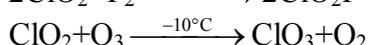
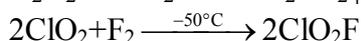
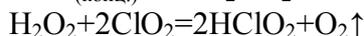
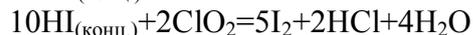
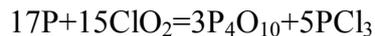
1. ClO<sub>2</sub>. Получение.



2. ClO<sub>2</sub> – зелено-желтый газ, T<sub>пл</sub> = -59,5°C, T<sub>к</sub> = 11°C, взрывчатое вещество (→Cl<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>),

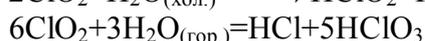
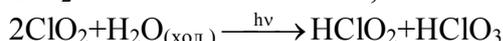


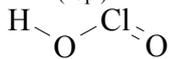
сильный окислитель, но может проявлять и восстановительные свойства.



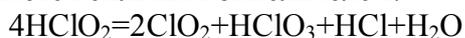
Димер Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при CV неустойчив: 2Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + Cl<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Существует в растворе CCl<sub>4</sub>.

3. ClO<sub>2</sub> – химически активен, легко взаимодействует с H<sub>2</sub>O и щелочами:

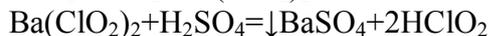
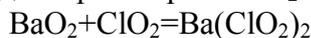




4.  $\text{HClO}_2$  – хлористая кислота в свободном виде не выделена. Растворы проявляют кислотные свойства ( $K_{\text{к}} = 1 \cdot 10^{-2}$ ).  $\text{HClO}_2$  быстро разлагается в растворах, является сильным окислителем.



Водные растворы  $\text{HClO}_2$  можно получить в результате реакций:



Аналогичные кислоты брома и иода ( $\text{HBrO}_2$  и  $\text{HIO}_2$ ) не получены.

5. Соли  $\text{HClO}_2$  – хлориты  $\text{NaClO}_2$ ,  $\text{KClO}_2$  – бесцветные кристаллические вещества, более устойчивы, чем  $\text{HClO}_2$ , являются сильными окислителями в кислых средах и при нагревании.

Наибольшее значение для отбеливания тканей и бумажной массы имеет  $\text{NaClO}_2$ .

Получают  $\text{NaClO}_2$  по реакции:  $\text{PbO} + 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{PbO}_2 \downarrow + 2\text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

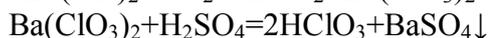
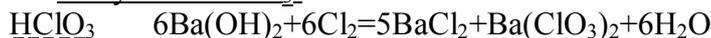
$\text{Э}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HЭO}_3$ ,  $\text{MЭO}_3$ .

1. Из оксидов получен только  $\text{I}_2\text{O}_5$ , из кислот в индивидуальном виде выделена  $\text{HIO}_3$ , а  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HBrO}_3$  существуют только в растворах. Соли более устойчивы и известны для всех кислот.

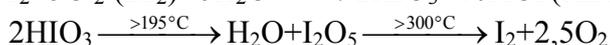
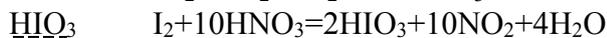
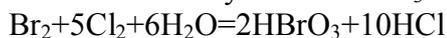
2. Свойства  $\text{Э}_2\text{O}_5$  и  $\text{HЭO}_3$ :

$\text{Cl}_2\text{O}_5?$	$\text{Br}_2\text{O}_5$ бц. тв. в-во	$\text{I}_2\text{O}_5$ белое тв. в-во
$(\text{HClO}_3)$ хлорноватая (бц. р-р ~ 40%)	$(\text{HBrO}_3)$ бромноватая (бц. р-р ~ 50%)	$\text{HIO}_3$ белое тв. в-во, $T_{\text{пл}} = 110^\circ\text{C}$ (с разл.)
—————→		↓ кислотные и окислительные свойства ↑ устойчивость

3. Получение  $\text{HЭO}_3$ .



$\text{HBrO}_3$  аналогично получению  $\text{HClO}_3$  и в соответствии с реакцией:



$\text{I}_2\text{O}_5$  – самый устойчивый оксид из всех оксидов галогенов ( $\Delta H_f^0 = -184.5$  кДж/моль).

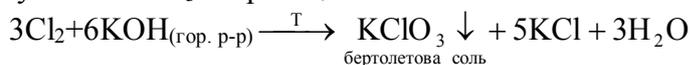
4. Растворы  $\text{HЭO}_3$  – сильные кислоты.

	$\text{HClO}_3$	$\text{HBrO}_3$	$\text{HIO}_3$
pKa	0	0,7	0,8

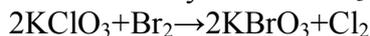
5. Соли  $\text{HЭO}_3$ :

Хлораты                      Броматы                      Иодаты  
 $\text{NaClO}_3$  и др.     $\text{NaBrO}_3$  и др.     $\text{NaIO}_3$  и др.

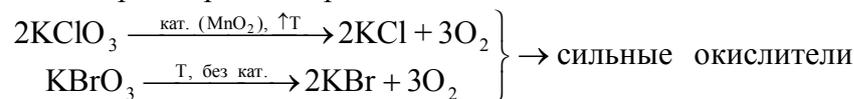
Получают  $\text{KClO}_3$  по реакции:



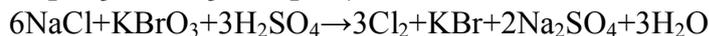
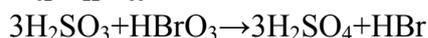
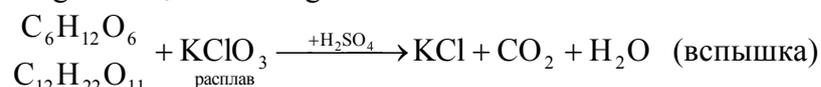
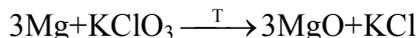
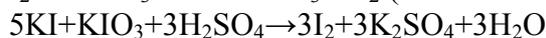
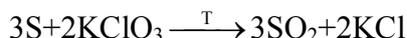
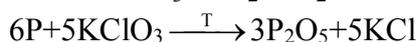
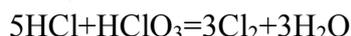
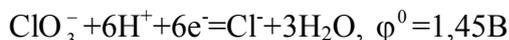
Аналогично получают  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KIO}_3$ , также используют реакции:



6. МЭО<sub>3</sub> при нагревании разлагаются:



7. НЭО<sub>3</sub> и МЭО<sub>3</sub> – сильные окислители в кислых средах и при нагревании (МЭО<sub>3</sub>).



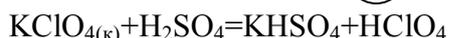
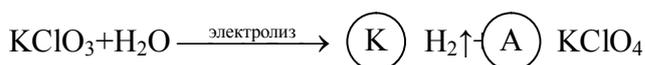
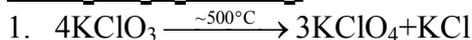
8. Применение МЭО<sub>3</sub>:

1.  $\text{KClO}_3$  – бертолетова соль,  $\text{NaClO}_3$  – производство спичек, пиротехника и в качестве антисептика в медицине (полоскание горла).

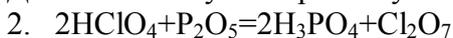
2.  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ , - гербициды, удаление растительности, сорняков.

3. т.р.  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$ ,  $\text{Ln}(\text{IO}_3)_3$ ,  $\text{AgIO}_3$  – используют для выделения и разделения металлов.

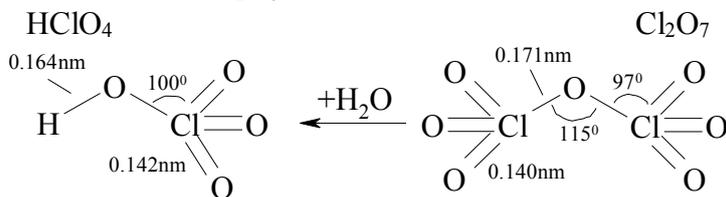
$\text{HClO}_4$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MClO}_4$



Далее используют перегонку  $\text{HClO}_4$  в вакууме.



3. Строение и свойства  $\text{HClO}_4$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ :

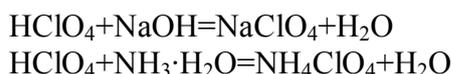


$\text{sp}^3$  – тетраэдр

хлорная кислота, бесцветная дымящаяся жидкость, малустойчива, взрывается (растворы устойчивее), самая сильная кислота, концентрированная и при нагревании – сильный окислитель, растворы – слабые окислители, неограниченно растворима в воде.

бесцветная жидкость,  $T_{\text{пл}} = -90^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 87^\circ\text{C}$ , взрывается от удара, разлагается  $> 120^\circ\text{C}$  ( $\rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ), ангидрид:  $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$ , растворим в  $\text{CCl}_4$ , окислитель средней силы.

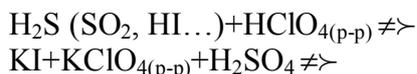
4. Соли  $\text{HClO}_4$  – перхлораты  $\text{MClO}_4$  – х.р.  $\text{H}_2\text{O}$  м.р.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ .



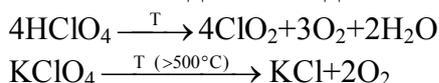
При получении перхлоратов используют электрохимическое окисление хлоратов или хлоридов (анод – платина):



5. Растворы  $\text{HClO}_4$  и перхлораты  $\text{MClO}_4$  практически не обладают окислительными свойствами:



6. Безводная  $\text{HClO}_4$  при нагревании и перхлораты при нагревании (в расплаве) – сильные окислители вследствие выделения кислорода:



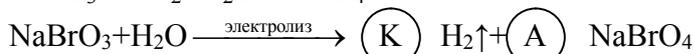
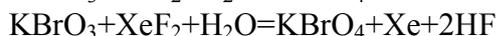
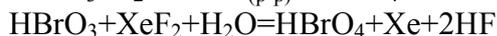
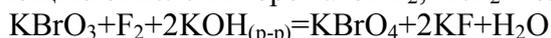
### 7. Применение.

Перхлораты  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$  используют в качестве окислителей твердых ракетных топлив (смесь  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{B}$  и др. с органическими веществами).

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  – «ангидрон» - прекрасный осушитель (поглотитель  $\text{H}_2\text{O}$ ).

### $\text{HBrO}_4$ и $\text{MBrO}_4$ .

1. Получение: бромная кислота и перброматы получены сравнительно недавно с помощью окисления броматов  $\text{F}_2$ ,  $\text{XeF}_2$  и электрохимическим методом:



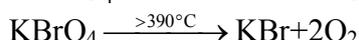
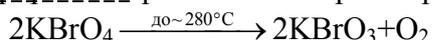
2.  $\text{HBrO}_4$  в свободном виде не выделена. Существует в водных растворах (максимальная концентрация ~83%; при концентрации ~55% растворы устойчивы).

$\text{HBrO}_4$  – сильная кислота, но слабее  $\text{HClO}_4$ . Окислительные свойства, наоборот более сильные, чем у  $\text{HClO}_4$ .

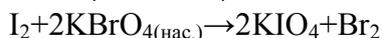
$\text{HBrO}_4$  неустойчива и медленно разлагается:



Перброматы разлагаются при нагревании:

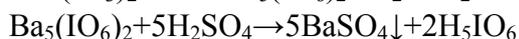
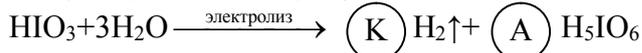
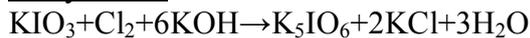


3.  $\text{HBrO}_4$  и  $\text{MBrO}_4$  – окислители:

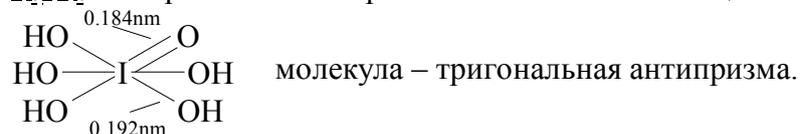


### $\text{H}_5\text{IO}_6$ и $\text{M}_5\text{IO}_6$ .

1. Получение.

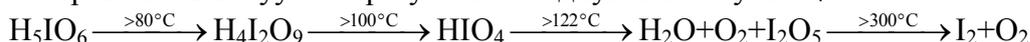


2.  $\text{H}_5\text{IO}_6$  – гигроскопичное кристаллическое белое вещество,  $T_{\text{пл}} = 122^\circ\text{C}$  (с разл.), х.р.  $\text{H}_2\text{O}$ .



Раствор  $\text{H}_5\text{IO}_6$  – ортоиодная слабая кислота ( $K_1=5 \cdot 10^{-4}$ ,  $K_2=2 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_3=10^{-15}$ ). Окислительные свойства сильнее  $\text{HClO}_4$ .

При нагревании в вакууме образует метаиодную кислоту  $\text{HIO}_4$ :



3. Известны различные периодаты, которые более устойчивы, чем соответствующие кислоты:  $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (разл. при  $175^\circ\text{C}$ ),  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  (разл. при  $800^\circ\text{C}$ ),  $\text{Ag}_5\text{IO}_6 \downarrow$ ,  $\text{KIO}_4 \downarrow$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{IO}_5 \downarrow$ ,  $\text{Ag}_2\text{HIO}_5 \downarrow$  (мезопериодаты – соли мезоиодной кислоты  $\text{H}_3\text{IO}_5$ ),  $\text{Ca}_2\text{I}_2\text{O}_9 \downarrow$ ,  $\text{K}_4\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}$  (димезопериодаты).

4. При растворении  $\text{HIO}_4$  в олеуме ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ) образуются оранжевые кристаллы  $\text{I}_2\text{O}_7$ , свойства которых практически не изучены. Известны мало изученные желтые вещества  $\text{I}_2\text{O}_4$  ( $[\text{I}^{\text{III}}\text{O}_4]^+[\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3]^-$ ) и  $\text{I}_4\text{O}_9$  ( $[\text{I}^{\text{III}}][\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3]_3$ ), которые, по-видимому, являются иодатами катионов  $\text{IO}^+$  и  $\text{I}(\text{III})$ .

### Соли иода.

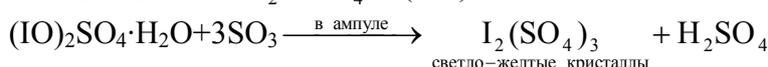
При низких температурах и в неводных средах получены солеподобные неустойчивые соединения иода и брома, которые свидетельствуют о проявлении иодом и бромом металличности.



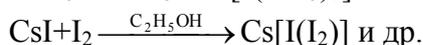
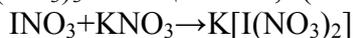
Известны  $\text{IClO}_4$ ,  $\text{BrNO}_3$



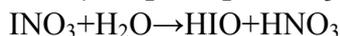
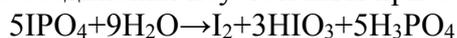
$\text{I}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – желто-зеленый порошок



Получены:  $(\text{IO})\text{NO}_3$ ,  $\text{IPO}_4$  – желтые,  $\text{I}(\text{IO}_3)_3$  – желто-белые,  $\text{I}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  – бесцветные,  $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$  – бесцветные,  $\text{I}(\text{NO}_3)_3$  – бесцветные кристаллы – разлагаются  $>0^\circ\text{C}$ .

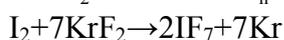
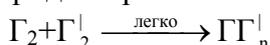


Все соединения неустойчивы при СУ и легко гидролизуются:



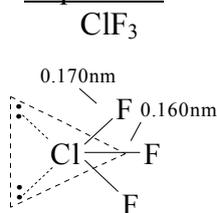
### Межгалогенные соединения.

1. Образуются при взаимодействии галогенов между собой или при окислении галогенов фторидом криптона:

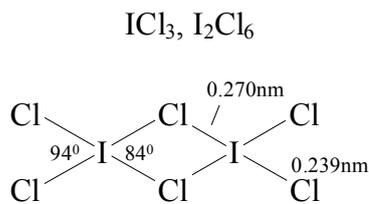


В силу максимальной окислительной активности фтора известно большое число фторидов галогенов.

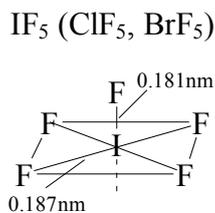
### 2. Строение.



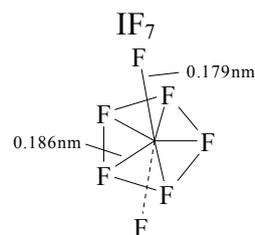
$\text{sp}^3\text{d}$   
тригональная бипирамида (с учетом двух электронных пар атома хлора)



$\text{sp}^3$   
два тетраэдра



тетрагональная пирамида (незавершенный октаэдр  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ), атом I ниже плоскости основания

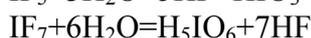
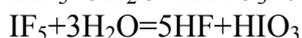
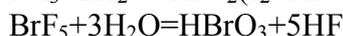
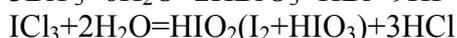
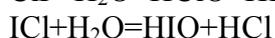
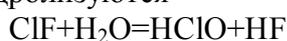


$\text{sp}^3\text{d}^3$   
пентагональная бипирамида

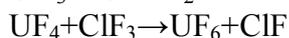
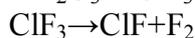
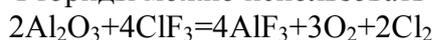
3. Ниже перечислены известные межгалогенные соединения и их некоторые характеристики.

$\text{ClF}$ бц. г. $T_{\text{пл}} = -156^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = -100^\circ\text{C}$	$\text{BrF}$ красн. г. $T_{\text{пл}} = -33^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = +20^\circ\text{C}$	$\text{IF}$ красн. порошок	$\text{BrCl}$ ж.-красн. г. $T_{\text{пл}} = -54^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 5^\circ\text{C}$ (с разл.)	$\text{ICl}$ $\alpha$ -крас. иглы $T_{\text{пл}} = 27^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 97^\circ\text{C}$ (с разл.)	$\text{IBr}$ Красн. кр. $T_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 119^\circ\text{C}$ (с разл.)
$\text{ClF}_3$ бц. г. $T_{\text{пл}} = -76^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 12^\circ\text{C}$	$\text{BrF}_3$ бц. ж. $T_{\text{пл}} = 9^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 127^\circ\text{C}$	$\text{IF}_3$ желт. г.		$\text{ICl}_3$ ( $\text{I}_2\text{Cl}_6$ ) желт. тв. $T_{\text{пл}} = 101^\circ\text{C(p)}$ , возг.	
$\text{ClF}_5$ бц. г. $T_{\text{пл}} = -93^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = -13^\circ\text{C}$	$\text{BrF}_5$ бц. ж. $T_{\text{пл}} = -61^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 41^\circ\text{C}$	$\text{IF}_5$ бц. ж. $T_{\text{пл}} = 9^\circ\text{C}$ $T_{\text{к}} = 100^\circ\text{C}$ ( $T_{\text{разл}} 400^\circ\text{C}$ )			
		$\text{IF}_7$ бц. г. $T_{\text{пл}} = 6^\circ\text{C(p)}$ $T_{\text{возг}} = 5^\circ\text{C}$ ( $T_{\text{разл}} 500^\circ\text{C}$ )			

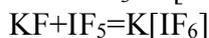
4.  $\text{ГГ}_n^I$  - летучие, неустойчивые, чрезвычайно реакционноспособные вещества, легко гидролизуются



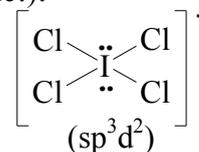
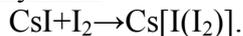
5. Фториды можно использовать как фторирующие реагенты:



6. Легко образуют комплексные соединения (более устойчивые!):



Получены также:  $\text{Cs}[\text{IF}_6]$ ,  $\text{Cs}[\text{IF}_8]$  и др.



### 8.6. АСТАТ $_{85}\text{At}$ .

1. ЭК.  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$ .

ЭИ ( $\text{At} \rightarrow \text{At}^+$ ) 930 кДж/моль.

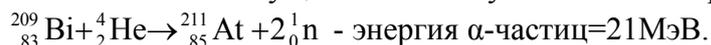
СЭ ( $\text{At} \rightarrow \text{At}^-$ ) 270 кДж/моль.

ЭО. 1,96 – средняя

$T_{\text{пл}} = 299^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{к}} = 411^\circ\text{C}$  (рассчитанные)

2. Существование астата предсказано Д.И. Менделеевым, как аналога иода (экаиод) в 1898г.

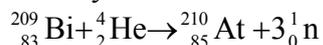
3. В 1940г. в США осуществлено получение астата в результате ядерной реакции:



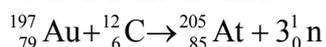
4. В 1953г. Э Хайд, А. Гирсо (США) химическим путем выделили изотоп  ${}^{219}\text{At}$  из Франция-223.

Астат образуется во всех трех рядах радиоактивного распада (в рядах урана, актиния и тория). Но удобнее получать астат искусственным путем.

При бомбардировке висмута  $\alpha$ -частицами с энергией 30МэВ вместо  ${}^{211}\text{At}$  образуется долгоживущий изотоп  ${}^{210}\text{At}$ :



Возможен и иной синтез:

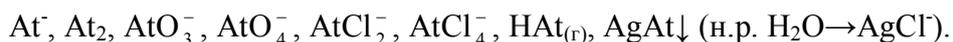


В настоящее время известно более 20 изотопов астата. Самый долгоживущий из них -  ${}_{85}^{210}\text{At}$  -  $T_{1/2} = 8.3$  часа, а самый короткоживущий -  ${}_{85}^{214}\text{At}$  ( $T_{1/2} = 2 \cdot 10^{-6}$  с).

5. Содержание в природе ничтожно мало. 1,6 км земной коры содержит ~ 69мг астата.

6. Астат проявляет свойства галогенов и металлов, в химическом поведении сходен с иодом, полонием и висмутом.

7. Химические свойства изучены ультрамикрхимическим методом при  $C = 10^{-11} - 10^{-13}$  моль/л. Установлено образование ионов и соединений подобных соответствующим формам галогенов:



## ГЛАВА 9. ЭЛЕМЕНТЫ VIIIА ГРУППЫ. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ.

${}^2\text{He}$ Гелий	${}^{10}\text{Ne}$ Неон	${}^{18}\text{Ar}$ Аргон	${}^{36}\text{Kr}$ Криптон	${}^{54}\text{Xe}$ Ксенон	${}^{86}\text{Rn}$ Радон
--------------------------	----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	------------------------------	-----------------------------

### 9.1. ОСОБЕННОСТИ.

1. Заканчивают периоды, имеют завершенные ЭК ( $\text{He } 1s^2$ ,  $\text{Ne } 2s^2 2p^6$ , и  $\text{Ar} - \text{Rn } ns^2 np^6 nd^0$ ), что обуславливает повышенные атомные радиусы ( $r_{\text{ат}} > r_{\text{ат}}$  VIIА гр.), самые высокие в периоде ЭИ ( $\text{He} - \text{ЭИ}$  самая высокая - 24,58эВ).

2. Характерна химическая инертность, особенно у  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  (малое экранирование ядра, самые высокие ЭИ и самые высокие энергии промотирования электронов). В связи с этим у  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  отсутствуют типичные валентные соединения, а для  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Rn}$ , имеющих ЭИ и энергии промотирования значительно меньшие, чем у  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  - они известны, но их получение (особенно фторидов) требует экстремальных условий.

3. При СУ элементы VIIIА группы являются одноатомными газами, имеющими очень малую поляризуемость и очень слабые дисперсионные межмолекулярные (межатомные) связи. Отсюда  $\text{He} - \text{Rn}$  имеют самые низкие  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{к}}$ , при этом у  $\text{He}$  они самые низкие (-272° и -268,94°С соответственно).

4. В природе встречаются только в свободном состоянии, в основном в атмосфере, в природных газах и в рудах урана и тория.

5. Из соединений известны фториды, оксиды, гидроксиды.

Практическое применение имеют свободные элементы (криогенная техника, создание инертной атмосферы, газосветные лампы, медицина (радон) и др.) и соединения (фториды, оксиды) - в качестве окислителей.

## 9.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ.

1. благородные газы были открыты в 1868-1903г.г. в результате следующих научных достижений:

Развития спектрального анализа, который был разработан немецкими учеными Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом около 1860г.

Разработки методов получения низких температур и сжижения газов, что было достигнуто лишь в 1877г. (кислород).

Развития радиохимии (начало в 1900г).

2. Первым (1868г.) был открыт гелий спектральным методом и не на Земле, а на Солнце. Француз Ж. Жансен в Индии и Н. Локьер в Англии обнаружили в спектре солнца неизвестную желтую линию, которая не наблюдалась в спектрах всех известных элементов. Новый элемент назвали Гелий (от греческого «гелиос» - солнечный).

В 1881г. Пальмиери (Италия) обнаружил гелий в вулканических газах, а У. Рамзай (Англия) – в урановом минерале клевеите  $U_2O_3$  в 1895г.

3. Неон, аргон, криптон и ксенон открыты при изучении воздуха.

В 1892г. Д.Рэлей и У. Рамзай (Англия) обнаружили, что азот, полученный из воздуха, тяжелее (1,252 г/л) азота, полученного из солей (1,2505 г/л). В 1894г. они установили наличие нового газа в воздухе, который получил название аргон (от греческого «аргос» - инертный, бездеятельный, ленивый).

При дальнейшем изучении остатка от ректификации воздуха Рамзай и Траверс (Англия) обнаружили в 1898г. новые элементы: неон (от греческого новый), криптон (от греческого скрытый, тайный) и ксенон (от греческого чужой, странный).

4. В 1900-1903г.г. при изучении радиоактивности урана, тория, радия были обнаружены различные изотопы радона (Резерфордом и Оуэнсом в Канаде, Дебьерном во Франции, Дорном в Германии, Рамзаем и Содди в Англии). Изотоп  $^{222}Rn$ , имеющий наибольший период полураспада  $T_{1/2}=3,82$  дня, получил название радон (от греческого эманация радия, истекающий из радия).

## 9.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ.

	${}^2He$	${}^{10}Ne$	${}^{18}Ar$	${}^{36}Kr$	${}^{54}Xe$	${}^{86}Rn$	
				s	p		d
1. <u>ЭК.</u>	$2s^2$	$2s^2 2p^6$	$ns^2 p^6 d^0$	↓↑ ↓↑	↓↑ ↓↑	↓↑	
2. <u>СО.</u>	0	0	0	0, II, IV, VI, VIII			
3. $r_{ат}$ , нм:	0,13 (He) → ↑ 0,22 (Xe), сравнительно большие, (> $r_{ат}$ ЭVIIA группы).						
4. ЭИ, эВ:	24,6 (He) → ↓ 10,75 (Rn) – самые высокие в периоде (>ЭИ Э VIIA группы); He – самая высокая ЭИ.						
5. Rn – радиоактивен:	${}^{226}_{88}Ra \xrightarrow{\alpha} {}^{222}_{86}Rn \xrightarrow{\alpha} {}^{218}_{84}Po$ ( $T_{1/2} = 3.82$ дня, макс.!).						
6. He – Rn относятся к неметаллам.							
7. He, Ne, Ar – химически инертные, Kr – Rn образуют валентные соединения (особ. Xe).							

### Физические свойства.

**СУ:** бесцветные одноатомные газы. Благодаря жесткости (прочности) ЭК обладают чрезвычайно низкой поляризуемостью (деформируемостью). Отсюда очень слабые межмолекулярные связи (только дисперсионные), низкие  $T_{пл}$ , и  $T_k$  (табл. 9.1), малая разница  $T_{пл} - T_k \approx 3-6$  градусов и низкая растворимость в воде (He – Kr).

По мере возрастания радиусов плотности,  $T_{пл}$  и растворимость в воде возрастают от He к Rn, так как возрастает деформируемость атомов и вследствие этого возрастает межмолекулярное взаимодействие.

Таблица 9.1 Элементы VIIIA группы.

$z\text{Э}$	${}^2\text{He}$ Гелий Helium	${}^{10}\text{Ne}$ Неон Neon	${}^{18}\text{Ar}$ Аргон Argon	${}^{36}\text{Kr}$ Криптон Krypton	${}^{54}\text{Xe}$ Ксенон Xenon	${}^{86}\text{Rn}$ Радон Radon	
$A_r$	4,002602	20,1797	39,948	83,80	131,29	222,0176	
ЭК	$1s^2$	$[\text{He}]2s^22p^6$	$[\text{Ne}]3s^23p^6$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^6$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$	
СО	0	0	0	0, II	0, II, IV, VI, VIII		
$r_0$ , нм	0,128	0,160	0,174	0,198	0,218	0,220	
$r_{0^+}$ , нм				0,169	0,190		
$V_M$ , см <sup>3</sup>	32,07 (4К)	13,97 (24К)	24,12 (40К)	29,68 (116К)	37,09 (161К)	50,5 (211К)	
ЭИэ→э <sup>+</sup> , ЭВ	24,58	21,56	19,76	13,996	12,13	10,75	
СЭ э→э <sup>-</sup> , ЭВ	0,0	(-0,3)	(-0,36)	(-0,4)	(-0,42)	(-0,42)	
ЭО	д.о.	д.о.	д.о.	д.о.	– (2,6)		
Кларк, %	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	следы	
Место	71	81	56	82	84		
Содерж. в атмос., об. доли, %	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,93	$3 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-17}$	
Изотопы, (%)	3 (0,000138) 4 (99,999862)	20					
Открытие	год	1868	1898	1892	1898	1898	
	автор	Ж. Жансен	Н. Локьер	У.Рамзай, Траверс	Д.Рэлей, У.Рамзай	У.Рамзай, Траверс	Ф.Дорн
	страна	Франция	Англия	Англия			Германия
АС	Газообразные вещества						
Цвет, запах	Бесцветные газы, без запаха						
КР (КЧ)	1,15К α- ПУГ (12) 16К β- КГЦ (12) 1,73К γ- КОЦ (8)	КГЦ (12) ПУГ (12) 3К	КГЦ (12) 40К	КГЦ (12) 80К	КГЦ (12) 88К	КГЦ (12)	
$d_{гв}$ (при $T_{пл}$ ), г/см <sup>3</sup>		1,444	1,656 (40К)	2,823	3,540		
$d_{ж}$ (при $T_{к}$ ), г/см <sup>3</sup>	0,1248	1,2073	1,380	2,413	2,939	4,400	
$d_r$ , г/л (273К)	0,1785	0,89994	1,7837	3,7493	5,8971	9,73	
$T_{пл}$ , °С	-272,04	-248,6	-183,3	-157,2	-111,9	-71	
$T_{к}$ , °С	-268,94	-246,08	-185,87	-153,2	-108,1	-65	
$\varphi_{\text{Э}^{n+}/\text{Э}(к)}^0$ , В					3,4 XeF/Xe 2,32 XeF <sub>2</sub> /Xe 2,12 XeO <sub>3</sub> /Xe 2,18 H <sub>2</sub> XeO <sub>6</sub> /Xe		
SH <sub>2</sub> O см <sup>3</sup> /л (0 °С)	10	14,0	52,4	99,1	203,2	510	
ТП, Вт/(м·К) (300К, г.)	0,152	0,0493	0,0177	0,00949	0,00569	0,00364	
ОТП (Hg=1)	$182,3 \cdot 10^{-4}$	$59 \cdot 10^{-4}$	$21,2 \cdot 10^{-4}$	$11,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$4,36 \cdot 10^{-4}$	
$\Delta H_{f(г)}$ и $\Delta G_{f(г)}^0$ , кДж/моль	0	0	0	0	0	0	
$\Delta H_{пл}$ , кДж/моль	0,021	0,330	1,180	1,631	2,295	2,887	
$\Delta H_{исп}$ , кДж/моль	0,084	1,732	6,514	9,313	12,68	18,1	
$S_{(г)}^0$ , Дж/(К·моль)	126,150	146,328	154,843	164,082	169,683	176,21	
$C_{p(г)}$ , Дж/(К·моль)	20,786	20,786	20,786	20,786	20,786	20,786	
СЗТН, барн	~0,007	0,040	0,65-0,03	25	25	0,7 ( <sup>222</sup> Rn)	
Мировое пр-во, т/год	4500	~1	700000	8	~0.6		
Биологическая роль	отсутствует						
Содержание в организме человека (на 70кг массы)	д.о.	д.о.	д.о.	д.о.	д.о.	нулевое	
Токсичность	нетоксичны, но могут вызывать асфиксию (удушие, расстройство дыхания и кровообращения вплоть до полной их остановки)					токсичен, т.к. радиоактивен	

Характерно свечение при пропускании электрического разряда: He – желто-зеленое, Ne – оранжево-красное, Ar – голубое, Kr – Xe – голубое, белое (в зависимости от давления), Rn – белое. Используется в световых рекламках.

При 2,172 К  ${}^4_2\text{He(I)}$  переходит в  ${}^4_2\text{He(II)}$ , обладающий уникальными свойствами (сверхтекучестью и сверхпроводимостью).

### Химические свойства.

1. **СУ:** Химически инертны и соединений не образуют, особенно инертны He, Ne, Ar (валентные соединения не получены).

До 1961г. были получены лишь клатраты, устойчивые при низких температурах: Ar·6H<sub>2</sub>O (8Ar·46H<sub>2</sub>O), Xe·6H<sub>2</sub>O, Kr(Xe, Rn)·3C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH(фенол), Ar(Kr, Xe)·3C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(гидрохинон) и др.

2. Вместе с тем ЭИ Kr(14), Xe(12) < ЭИ N(14,5) и O(13,6), ЭИ Xe(12) < ЭИ Cl(13) и O(13,6).

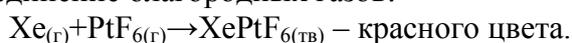
Следовательно, Kr, Xe, Rn + с. ок.  $\xrightarrow{\text{возможно}}$  Kr<sup>+</sup>, (Xe<sup>+</sup>, Rn<sup>+</sup>).

Кроме того, для Kr, Xe, Rn возможно возбуждение ns<sup>2</sup>p<sup>6</sup> → ns<sup>2</sup>p<sup>5</sup>d<sup>1</sup>:

так как E<sub>возб.</sub> (~ 1000 кДж/моль) < ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-1676 кДж/моль)

3. В 1961г. Нейл Бартлет (Канада) осуществил реакцию O<sub>2</sub>+PtF<sub>6</sub>→O<sub>2</sub><sup>+</sup>PtF<sub>6</sub><sup>-</sup> и,

учитывая, что ЭИ Xe (12,13) ≈ ЭИ O<sub>2</sub> (12,2), он получил в 1962г. первое твердое соединение благородных газов:

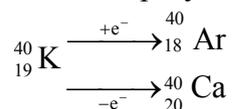


Эта реакция послужила началом химии благородных газов.

Вскоре были синтезированы в США XeRuF<sub>6</sub>, XeRhF<sub>6</sub>, XePuF<sub>6</sub>.

### Нахождение в природе.

Редкие, рассеянные. Кларки низкие (~10<sup>-4</sup> – 10<sup>-10</sup> масс. доли%). Самый большой кларк у Ar, так как он образуется из калия, который спонтанно распадается по реакции:



Соединений не образуют. Только в свободном состоянии.

Основные источники – атмосфера и природные газы. He, Rn – продукты α распада Th и U.

### Получение.

Получают БГ с помощью ректификации воздуха:



### Применение:

Элементы VIIIA группы применяются в различных областях.

He – наполнение аэростатов и дирижаблей.

Смесь He+O<sub>2</sub> – в медицине, для космонавтов и водолазов.

Rn – в медицине («радоновые ванны» - лечение заболеваний сосудов, суставов).

He, Ne – криогенная техника (создание низких температур).

He – термометры (~1 – 4К) для низких температур.

He, Ar – электросварка Al, Al – Mg и др. сплавов.

Ar – металлургия Ti, Ta, Nb, V, Th и др. (инертная атмосфера).

Ar, Kr – производство электроламп.

He – Xe – газосветные лампы (реклама, He – желтые, Ne – красные, Ar – голубые, Kr – зеленые, Kr, Xe – белые).

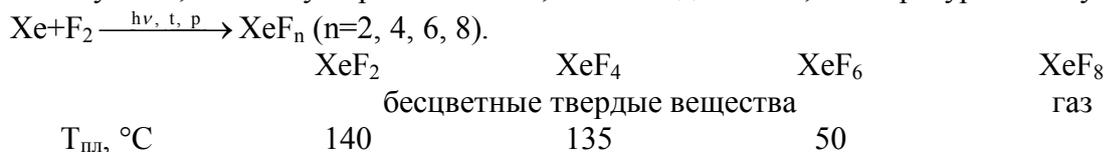
${}^{86}_{36}\text{Kr}$  - эталон метра с 1960г. (1650763,73 λ<sub>оранж.</sub>=1м).

Фториды и оксиды ксенона и криптона используются в качестве окислителей, оксиды ксенона – взрывчатые вещества, фториды ксенона – фторирующие реагенты.

## 9.4. СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ.

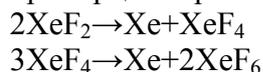
### Фториды ксенона

Были получены, используя прямой синтез, высокое давление, температуры и облучение:



В настоящее время известны многие соединения ксенона и некоторые соединения криптона и радона:  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{RnF}_4$ ,  $\text{KrF}_2 \cdot \text{BrF}_5$  и др. Химия благородных газов интенсивно развивается.

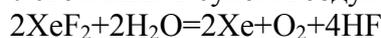
Фториды ксенона  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$  – бц. тв. в-ва,  $\text{XeF}_8$  – газ; весьма реакционноспособные вещества, сильные окислители, легко гидролизуются, склонны к диспропорционированию, что позволяет перейти от низших фторидов к высшим:



известны и галогениды ксенона:  $\text{XeCl}_2$ ,  $\text{XeBr}_2$ ,  $\text{XeCl}_4$ ,  $\text{XeBr}_4$ .

### Свойства фторидов.

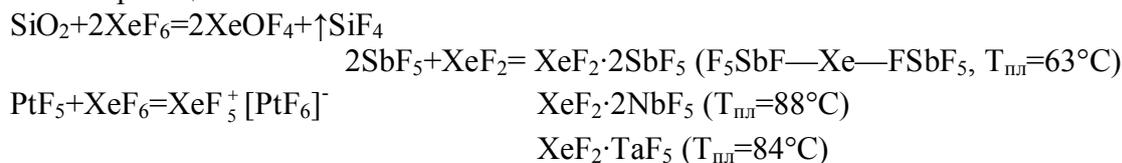
1. Устойчивы в сухом воздухе. Во влажном легко гидролизуются:



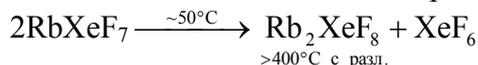
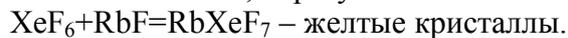
2. При нагревании диспропорционируют и разлагаются:



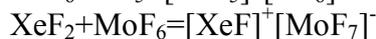
3. Весьма реакционноспособные:



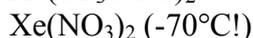
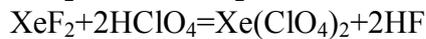
4. Кислоты Льюиса, образуют КС:



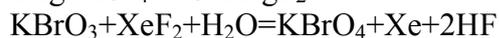
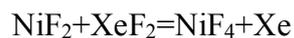
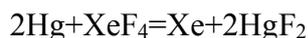
5. Фторирующие реагенты – доноры атомов фтора:



6. Возможны реакции замещения (обмена):



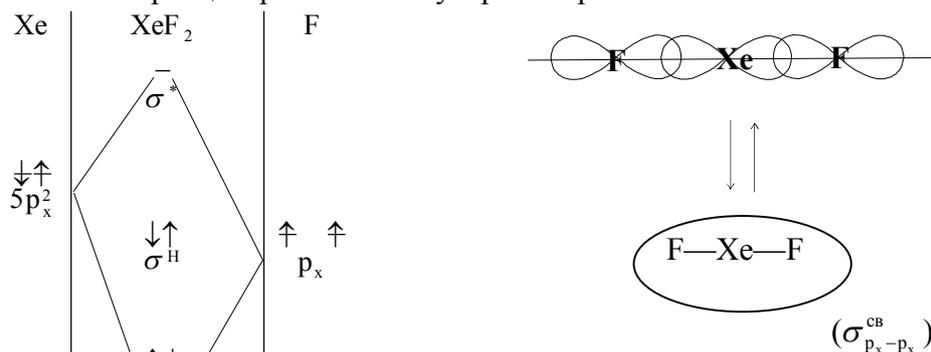
7. Сильные окислители:



8. Образование твердых продуктов можно использовать для очистки воздуха от радиоактивных изотопов ксенона или радона:



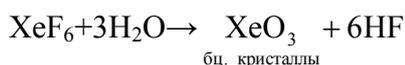
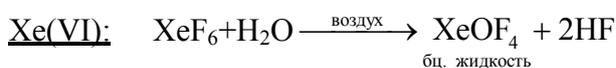
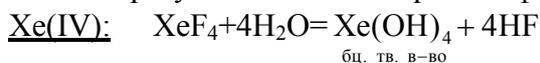
9. Химические связи во фторидах ксенона на основании ММО возникают за счет образования трехцентровых молекулярных орбиталей:



два электрона на  $\sigma^{CB}$  МО обеспечивают химическую связь между тремя атомами (являются общими для трех ядер).

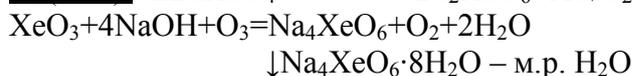
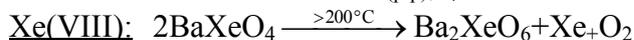
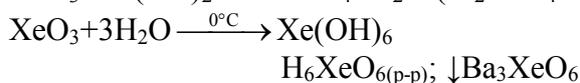
### Соединения Xe с кислородом.

1. Легко образуются за счет гидролиза фторидов ксенона:



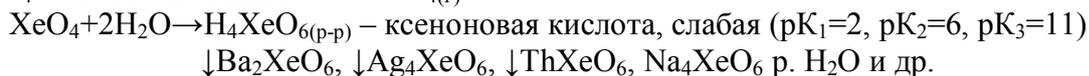
2.  $\text{XeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{XeO}_4$  (существует ниже  $\sim -20^\circ\text{C}$ ; раствор устойчив)

Соли (ксенаты (VI)) устойчивее:  $\text{XeO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{XeO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

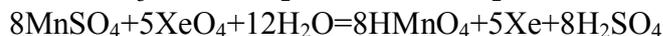
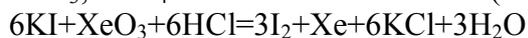


3.  $\text{Ba}_2\text{XeO}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \downarrow 2\text{BaSO}_4 + \text{XeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

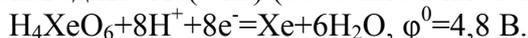
$\text{XeO}_4$  – светло-желтый газ  $\rightarrow \text{OsO}_4(\text{r})$



4.  $\text{XeO}_3, \text{XeO}_4$  – сильные окислители ( $\rightarrow \text{CrO}_3, \text{OsO}_4$ )

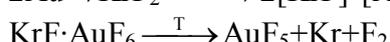
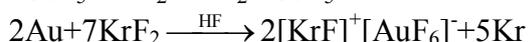
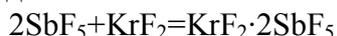


производные Xe(VIII) (особенно в кислой среде) сильнейшие окислители:



### Соединения криптона.

Получены  $\text{KrF}_2, \text{KrF}_4, \text{H}_2\text{KrO}_4, \text{M}_2\text{KrO}_4, \text{BaKrO}_4$ , менее устойчивы, чем соответствующие соединения ксенона:



Что касается Rn, то по химической активности он превосходит ксенон, но из-за его сильной активности получение соединений затруднено. Получена смесь фторидов  $\text{RnF}_n$  и в ней идентифицированы фториды состава  $\text{RnF}_2, \text{RnF}_4$  и  $\text{RnF}_6$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: В.Ш., 2003, - 743с.
2. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М.: Химия. 2001.
3. Я.А. Угай. Общая и неорганическая химия. М.: В.Ш., 2002, - 527с.
4. Б.В. Некрасов. Основы общей химии. М.: Химия, 1973, Т.1 и 2.
5. Б.Д. Степин, А.А. Цветков. Неорганическая химия. М.: В.Ш., 1994, - 608с.
6. А.В. Суворов, А.Б. Никольский. Общая химия. СПб.: Химия, 1995, - 624с.
7. Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия: В 2кн. М.: Химия, 2001, кн.І, - 472с., кн.ІІ, - 583с.
8. Дж. Эмсли. Элементы. М.: Мир, 1993. – 256с.
9. А. Уэллс. Структурная неорганическая химия. Т.1, 1987, 408с., Т.2, 1987, 696с., Т.3 1988, 564с.
10. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. М.: Высш. хим. колледж РАН, 1999, 140с.
11. Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. Химические свойства неорганических веществ. М.:Колос, 2003, - 480с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Условные обозначения и сокращения .....	4
Глава 1. Водород .....	6
1.1. Особенности .....	6
1.2. Исторические сведения .....	6
1.3. Характеристика элемента .....	6
1.4. Соединения водорода с кислородом .....	10
Глава 2. Элементы IA группы .....	12
2.1. Особенности .....	12
2.2. Исторические сведения .....	12
2.3. Характеристика элементов .....	12
2.4. Соединения и их применение .....	17
Глава 3. Элементы IIA группы .....	24
3.1. Особенности .....	24
3.2. Исторические сведения .....	24
3.3. Характеристика элементов .....	25
3.4. Соединения и их применение .....	29
Глава 4. Элементы IIIA группы .....	36
4.1. Особенности .....	36
4.2. Бор .....	37
4.2.1. Исторические сведения .....	37
4.2.2. Характеристика элемента .....	37
4.2.3. Соединения и их применение .....	41
4.3. Алюминий .....	50
4.3.1. Исторические сведения .....	50
4.3.2. Характеристика элемента .....	50
4.3.3. Соединения и их применение .....	53
4.4. Галлий, индий, таллий .....	59
4.4.1. Исторические сведения .....	59
4.4.2. Характеристика элементов .....	59
4.4.3. Соединения и их применение .....	61
Глава 5. Элементы IVA группы .....	63
5.1. Особенности .....	63
5.2. Углерод .....	63
5.2.1. Исторические сведения .....	63
5.2.2. Характеристика элемента .....	65
5.2.3. Соединения и их применение .....	68
5.3. Кремний .....	77
5.3.1. Исторические сведения .....	77
5.3.2. Характеристика элемента .....	77
5.3.3. Соединения и их применение .....	79
5.4. Германий, олово, свинец .....	84
5.4.1. Исторические сведения .....	84
5.4.2. Характеристика элементов .....	84
5.4.3. Соединения и их применение .....	87
Глава 6. Элементы VA группы .....	92
6.1. Особенности .....	92
6.2. Азот .....	93
6.2.1. Исторические сведения .....	93
6.2.2. Характеристика элемента .....	93

6.2.3. Соединения и их применение .....	95
6.3. Фосфор .....	107
6.3.1. Исторические сведения .....	107
6.3.2. Характеристика элемента .....	107
6.3.3. Соединения и их применение .....	110
6.4. Мышьяк, сурьма, висмут .....	123
6.4.1. Исторические сведения .....	123
6.4.2. Характеристика элементов .....	124
6.4.3. Соединения и их применение .....	127
Глава 7. Элементы VIA группы .....	134
7.1. Особенности .....	134
7.2. Исторические сведения .....	134
7.3. Кислород .....	137
7.3.1. Характеристика элемента .....	137
7.3.2. Соединения и их применение .....	140
7.4. Сера .....	143
7.4.1. Особенности .....	143
7.4.2. Соединения и их применение .....	145
7.5. Селен, теллур, полоний .....	152
7.5.1. Характеристика элементов .....	152
7.5.2. Соединения и их применение .....	154
Глава 8. Элементы VII A группы .....	157
8.1. Особенности .....	157
8.2. Исторические сведения .....	158
8.3. Характеристика элементов .....	158
8.4. Фтор .....	161
8.4.1. Соединения и их применение .....	162
8.5. Хлор, бром, иод .....	163
8.5.1. Соединения и их применение .....	164
8.6. Астат .....	173
Глава 9. Элементы VIIIA группы .....	174
9.1. Особенности .....	174
9.2. Исторические сведения .....	175
9.3. Характеристика элементов .....	175
9.4. Соединения и их применение .....	178
Список литературы .....	180

*Учебное издание*

**Алексей Константинович Молодкин  
Наталья Яковлевна Есина**

# **ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IA–VIII ГРУПП**

Технический редактор *Н.А. Ясько*  
Компьютерная верстка *О.И. Андреева*  
Дизайн обложки *М.В. Рогова*

Подписано в печать 11.01.2016 г. Формат 60×84/8.  
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 23,0. Тираж 500 экз. Заказ 1.

---

Российский университет дружбы народов  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

---

Типография РУДН  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41