

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Владимирский государственный университет

Н. А. ОРЛИН

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

В трех частях

Часть 1. Химия р-элементов

Владимир 2010

УДК 546
ББК 24.1
О-66

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
Н.П. Ларионов

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Владимирского государственного гуманитарного университета
С.Ю. Морев

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Орлин, Н. А. Неорганическая химия : учеб. пособие.
О-66 В 3 ч. Ч. 1. Химия p-элементов / Н. А. Орлин ; Владим. гос.
ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 115 с.
ISBN 978-5-9984-0034-6

Содержит материал по химии p-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева и их основных соединений. Во второй части будет изложен материал по химии d-элементов, в третьей – по химии s- и f-элементов.

Предназначено для студентов 1-го курса очной формы обучения специальности 020100 – химия (бакалавриат). Может быть использовано студентами других специальностей, изучающих раздел неорганической химии в курсе общей химии.

Табл. 6. Библиогр.: 9 назв.

УДК 546
ББК 24.1

ISBN 978-5-9984-0034-6

© Владимирский государственный
университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ВОДОРОД.....	6
§ 1.1. Общая характеристика.....	6
§ 1.2. Нахождение в природе.....	7
§ 1.3. Физические свойства.....	8
§ 1.4. Способы получения.....	8
§ 1.5. Химические свойства.....	9
§ 1.6. Характеристика основных соединений водорода.....	10
§ 1.7. Применение.....	12
Вопросы для самоконтроля.....	13
ГЛАВА 2. P-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ.....	13
§ 2.1. Общая характеристика.....	13
§ 2.2. Нахождение в природе. Получение.....	15
§ 2.3. Свойства галогенов.....	16
§ 2.4. Применение галогенов.....	20
§ 2.5. Галогеноводороды.....	21
§ 2.6. Галиды металлов и неметаллов.....	24
§ 2.7. Кислородные соединения галогенов.....	28
Вопросы для самоконтроля.....	34
ГЛАВА 3. P-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ.....	34
§ 3.1. Общая характеристика.....	34
§ 3.2. Нахождение в природе. Получение	35
§ 3.3. Свойства кислорода и его соединений.....	37
§ 3.4. Применение кислорода.....	43
§ 3.5. Свойства серы, селена, теллура и полония.....	43
§ 3.6. Характеристика соединений серы, селена, теллура и полония.....	46
§ 3.7. Кислоты.....	50
§ 3.8. Соли.....	52
§ 3.9. Применение простых веществ и их соединений.....	54
Вопросы для самоконтроля.....	56
ГЛАВА 4. P-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ.....	56
§ 4.1. Общая характеристика.....	56
§ 4.2. Нахождение в природе и способы получения....	58

§ 4.3. Физические свойства.....	59
§ 4.4. Химические свойства.....	60
§ 4.5. Характеристика важнейших соединений.....	63
§ 4.6. Применение элементов и их соединений.....	76
Вопросы для самоконтроля.....	79
ГЛАВА 5. Р-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ.....	80
§ 5.1. Общая характеристика.....	80
§ 5.2. Нахождение в природе и способы получения....	82
§ 5.3. Физические и химические свойства. Характеристика соединений. Применение.....	85
Вопросы для самоконтроля.....	93
ГЛАВА 6. Р-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ.....	93
§ 6.1. Общая характеристика.....	93
§ 6.2. Нахождение в природе и способы получения....	95
§ 6.3. Физические свойства.....	97
§ 6.4. Химические свойства.....	98
§ 6.5. Важнейшие соединения и их применение.....	100
Вопросы для самоконтроля.....	105
ГЛАВА 7. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ.....	106
§ 7.1. Общая характеристика.....	106
§ 7.2. Нахождение в природе. Получение	107
§ 7.3. Физические и химические свойства.....	108
§ 7.4. Характеристика соединений.....	110
§ 7.5. Применение инертных газов и их соединений..	112
Вопросы для самоконтроля.....	114
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	115

ПРЕДИСЛОВИЕ

Элементы главных подгрупп (от III до VIII групп) периодической системы элементов Д.И. Менделеева названы р-элементами. В атомах этих элементов последние электроны заполняют р-подуровень внешнего квантового электронного уровня. Среди них имеется 21 неметаллический элемент и 11 металлов. Так как в пределах периодов слева направо при переходе от одного элемента к другому значительно меняются (уменьшаются) радиусы атомов, то каждый из р-элементов значительно отличается по своим свойствам от предыдущего элемента. В группах сверху вниз, наоборот, радиусы атомов увеличиваются, а следовательно, по физическим и химическим свойствам они тоже различаются. Образно можно сказать, что у р-элементов индивидуальные «паспортные» данные только свои, с учетом их всяческих особенностей. Чего нельзя сказать о d-элементах, у которых радиусы атомов близки, а следовательно, близки и характеристики.

В данном учебном пособии рассмотрение химических свойств р-элементов и их соединений начато с р-элементов VII группы. Логика в этом имеется, так как у р-элементов VII группы наибольшие валентные возможности. Имеются соединения не только с отрицательной степенью окисления этих элементов, но и множество соединений с положительными (от +1 до +7) степенями окисления. Причем р-элементы VII группы как наиболее активные неметаллы способны взаимодействовать практически со всеми другими элементами. В отдельной (первой) главе рассмотрены свойства водорода как элемента VII группы, хотя он и не является р-элементом, но имеет один неспаренный электрон, как и все остальные р-элементы VII группы. Двойственное расположение водорода и в первой, и седьмой группах позволяет изучать водород как вместе с элементами первой группы, так и элементами седьмой группы. Но водород – неметалл, а

в первой группе все металлы, поэтому целесообразно рассматривать водород как элемент VII группы (хотя и не р-элемент, а s-элемент).

Итак, со второй главы по шестую изложен материал по степени убывания валентных возможностей р-элементов, а в седьмой главе рассмотрены возможности инертных газов, т.е. р-элементов VIII группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Порядок изложения материала в каждой главе следующий: общая характеристика элементов, нахождение в периоде и способы получения, физические и химические свойства, характеристика основных соединений и области применения как элементов, так и их соединений.

Глава 1. ВОДОРОД

§ 1.1. Общая характеристика

Водород – химический элемент с самым простым строением атома. Его ядро состоит только из одного протона, а электронная оболочка содержит один электрон. Электронная формула атома водорода $1S^1$. В связи с этим водород занимает первое место, первую клеточку в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Водород – особый химический элемент. Он не только самый простой по строению, но и самый легкий. Имея один электрон на S-оболочке, водород похож на щелочные металлы, так проявляет восстановительные способности и взаимодействует с неметаллами. В химических процессах водород относительно легко отдает электрон и превращается в положительно заряженный ион H^+ . С другой стороны, водород – газ, молекулы которого состоят из двух атомов. С этой точки зрения водород похож на галогены и, как галогены, водород должен занимать положение в седьмой группе Периодической системы элементов. Химическая связь в молекуле H_2 ковалентная неполярная, как у галогенов. Атом водорода, как и атомы галогенов, способен присоединять один электрон и превращаться в отрицательно заряженный ион H^- что имеет место в соединениях с металлами (NaN , MgH_2 и т.д.).

Своеобразный дуализм, присущий водороду, выделяет его не только двойным местом положения в таблице Д.И. Менделеева, а и рядом специфических свойств. Особенность водорода состо-

ит ещё и в том, что при отдаче единственного электрона положительно заряженный ион водорода H^+ представляет собой атомное ядро, а вернее – протон, т.е. элементарную частицу очень малых размеров (10^{-15} м). Этим обусловлены многие особенности данного элемента в химических соединениях, в частности образование водородной связи.

§ 1.2. Нахождение в природе

Если брать в целом, то водород – самый распространенный элемент вселенной (половину массы Солнца и звезд составляет водород). На нашей планете (в земной коре, почвах, воде, растениях, живых организмах) водород входит в десятку наиболее распространенных элементов. Если выражать содержание элементов в массовых долях (%), то в земной коре содержание водорода составляет 1% (девятое место), морской воде – 10,72 % (второе место), растениях – 10 % (третье место), животных – 9,7 % (третье место). Количество водорода в организме человека составляет $\frac{1}{10}$ часть от веса тела (в среднем около 7 кг).

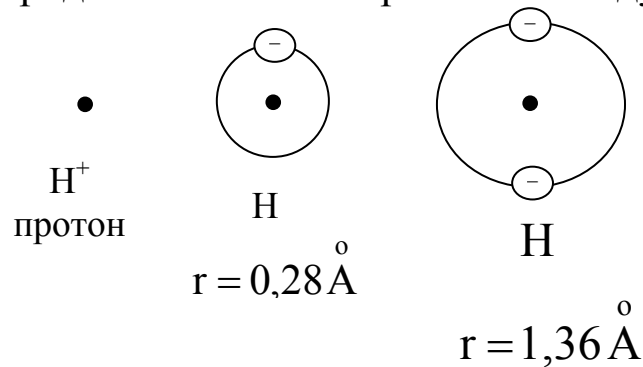
Водород имеет три изотопа: 1_1H – легкий водород – протий 1_1H . Более тяжелый 2_1H – дейтерий D, который содержит в ядре наряду с протоном ещё и нейтрон, поэтому его масса в два раза больше, чем у протия. Дейтерий присутствует в обычной воде в количестве 0,015 %. Третьим изотопом является тритий 3_1H , обозначаемый символом T. Он радиоактивный, открыт в 1934 г. Резерфордом, Олифантом и Хортским. Период полураспада трития составляет 12,3 года. Недавно получены сведения об образовании чрезвычайно неустойчивого изотопа 4_1H при облучении He протонами.

Выше отмечено, что молекулы газообразного водорода состоят из двух атомов (H_2). Различают орто- и пара-водород. В молекулах орто-водорода электроны вращаются в противоположных направлениях, а в пара-водороде электроны обоих атомов вращаются в одном направлении. В природе на три части орто-водорода приходится одна часть пара-водорода. Если брать во внимание наличие у водорода трех изотопов, то возможно 12 разновидностей молекул водорода H_2 , HD, HT, D_2 , T_2 и т.д.

§ 1.3. Физические свойства

При обычных условиях водород – бесцветный газ. Плотность при 293 К составляет $0,08988 \text{ г/см}^3$. Молекулы водорода характеризуются большой прочностью, малой поляризуемостью, малыми размерами и малой массой, поэтому обладают большой подвижностью. Вследствие этого сжижение водорода происходит при температуре $-253 \text{ }^\circ\text{C}$, а затвердевание при $-259 \text{ }^\circ\text{C}$. У твердого водорода гексагональная молекулярная решетка. При обычных условиях водород плохо растворяется в воде и органических растворителях. В одном объеме воды растворяется всего около 0,02 объема водорода. Для водорода характерно явление окклюзии – растворимость в металлах. Так, в одном объеме палладия растворяется 850 объемов H_2 . Растворимость водорода в металлах в 42500 раз больше, чем в воде. Энергия диссоциации ($\text{H}_2 = 2\text{H}$) при $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ равна 431 кДж/моль . Энергия ионизации ($\text{H} - e = \text{H}^+$) $I = 1310 \text{ кДж/моль}$. Средство к электрону ($\text{H} + e = \text{H}^-$) $E = 67,4 \text{ кДж/моль}$.

Относительное сравнение радиусов атомного и ионизированного водорода можно изобразить следующим образом:

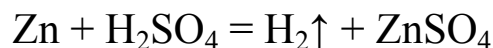


Стандартные электродные потенциалы:

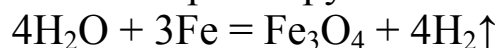
$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,0; \quad \varphi_{\text{H}^+/\text{H}^-}^0 = -1,125\text{В}; \quad \varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^-}^0 = -2,251.$$

§ 1.4. Способы получения

Самый простой (лабораторный) способ получения водорода – взаимодействие металлов с кислотой:



В своё время Лавуазье получал водород пропусканием паров воды через раскаленный на жаровне ружейный ствол:

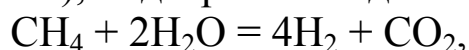


В промышленности водород получают электролизом воды. В дистиллированную воду добавляют немного серной кислоты (для повышения электропроводности) и подвергают её электролизу:

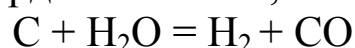


Водород выделяется на катоде, а кислород – на аноде. В данном случае водород получается почти идеально чистым, но содержащим мельчайшие частицы воды, от которой нужно освободиться. Иногда в воду добавляют не кислоту, а щелочь, чтобы предотвратить разрушение аппаратуры.

Наибольшее количество водорода получают конверсией природного газа (метана), подогретым водяным паром:



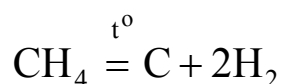
либо газификацией твердого топлива, в частности, антрацита:



Водород можно получать также пиролизом природного газа:

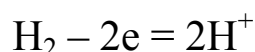


а также термическим разложением ($t \approx 1000^\circ\text{C}$) метана:

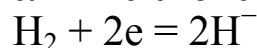


§ 1.5. Химические свойства

Относительная электроотрицательность водорода по Полингу составляет 2,15 ($\epsilon = 2,15$). При взаимодействии с неметаллами, для которых $\epsilon > 2,15$, водород проявляет восстановительные свойства:



При взаимодействии с металлами и неметаллами ($\epsilon < 2,15$) водород проявляет окислительные свойства:

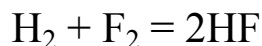


Химическая связь в молекуле водорода Н–Н является достаточно прочной $\sigma_{\text{S-S}}$ -связью. Диссоциация молекулы водорода на атомы становится заметной при температуре выше 2000°C . При

комнатных условиях водород мало реакционноспособен, т.е. относительно инертен.

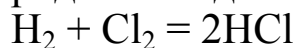
1. Восстановительные свойства водорода.

а) при обычных температурах инертный водород окисляется фтором:

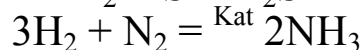
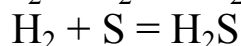
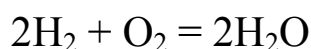


(смесь водорода и фтора взрывается);

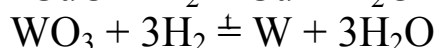
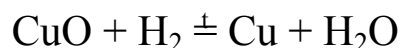
б) при освещении водород взаимодействует с хлором:



в) при высоких температурах (иногда в присутствии катализатора) водород окисляется практически всеми неметаллами (кроме инертных газов):

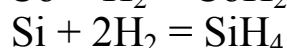
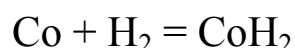


г) восстановительные свойства водорода используются для получения металлов:



2. Окислительные свойства водорода

а) при нагревании водород окисляет многие металлы (особенно активные) и некоторые неметаллы, образуя при этом гидриды. В гидридах степень окисления водорода отрицательная H^- :

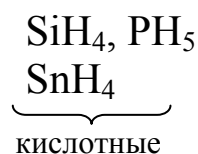
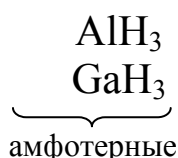
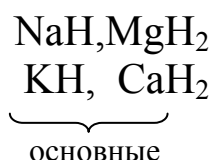


б) при взаимодействии водорода с тяжелыми металлами образуются твердые растворы. Сначала в результате окклюзии происходит насыщение металла водородом, а потом в ряде случаев образуются соединения определенного состава, например, TiH_2 , VH , ZnH_2 , LaH_3 , ThH_4 . Гидриды d- и f-металлов являются металлоподобными.

§ 1.6. Характеристика основных соединений водорода

Гидриды – это соединения элементов с отрицательной степенью окисления водорода (H^-).

По химическому характеру гидриды делятся на три группы:



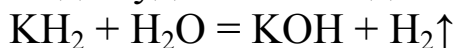
Основные гидриды, или ионные гидриды – это твердые солеобразные ионные кристаллические вещества, содержащие гидрид-ион (H^-).

Амфотерные гидриды, как правило, высокомолекулярные соединения. Их формулы правильнее записывать так: $(\text{AlH}_3)_n$, $(\text{GaH}_3)_n$.

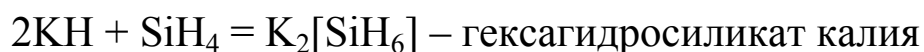
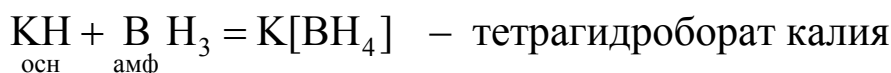
Кислотные гидриды являются молекулярными соединениями с ковалентными связями. Они могут находиться либо в газообразном, либо в жидком виде.

Свойства гидридов

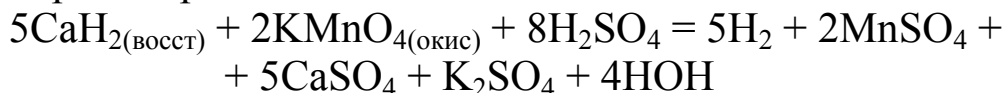
1) ионные (основные) гидриды легко разлагаются водой. Это взаимодействие может быть использовано в лабораториях для получения водорода или для удаления следов воды:



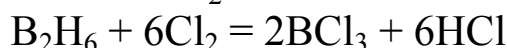
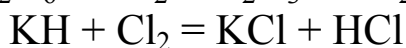
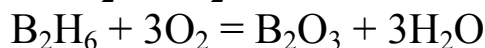
2) основные гидриды могут взаимодействовать как с амфотерными, так и с кислотными гидридами, а амфотерные – с кислотными:



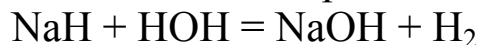
3) гидриды проявляют сильные восстановительные свойства:

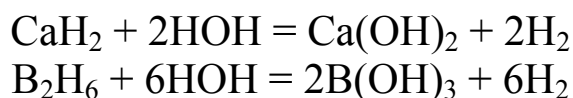


4) гидриды легко окисляются кислородом и галогенами:



5) при взаимодействии с водой гидриды легко разлагаются:





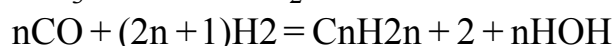
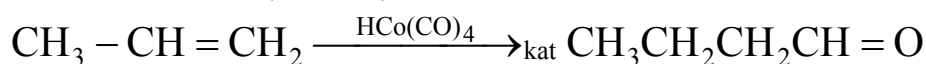
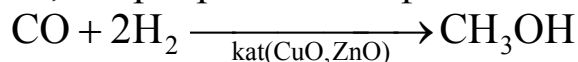
Гидриды переходных d- и f-металлов проявляют металлические свойства: обладают электро- и теплопроводностью, механическими и магнитными свойствами.

§ 1.7. Применение

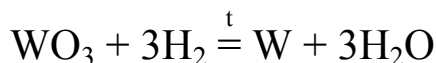
Гидриды используются в различных синтезах и для получения водорода.

Водород как источник энергии используют в качестве топлива. Он имеет самую высокую плотность энергии – 33 кВт/кг. (У углерода плотность энергии всего 9,1 кВт/кг). Теплотворная способность водорода равна 142 кДж/г, тогда как у нефти и природного газа – 45-50 кДж/г. Жидкий водород используют в качестве ракетного топлива, оно экологически безопасно.

Большое количество водорода используется в промышленном синтезе аммиака NH_3 и хлорида водорода HCl для получения синтетического жидкого топлива, метанола, гидрогенизации жиров, гидрокрекинга нефти и т.д.:



Для восстановления металлов из оксидов, особенно тех, которые при карботермии образуют карбиды (Mo, W, Fe), используют водород:



Следует отметить, что сам водород не ядовит, однако при высоких концентрациях может вызывать удушье и оказывать наркотическое действие.

Токсикологически опасными являются газообразные гидриды неметаллов: так, ядовитые газы PH_3 , AsH_3 , SnH_4 вызывают хроническое отравление, приводящее к потере зрения, анемии и язве желудка.

Порошкообразные гидриды, попадая на кожу, вызывают химические ожоги, а при попадании в глаза приводят к слепоте.

Чрезвычайно токсичными являются гидриды бора. По токсичности диборан H_2B_6 близок к фосгену CCl_2O . Другие гидриды бора, например B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$, поражают нервную систему, подобно HCN. Они могут проникать в организм даже через кожу, особенно если она повреждена.

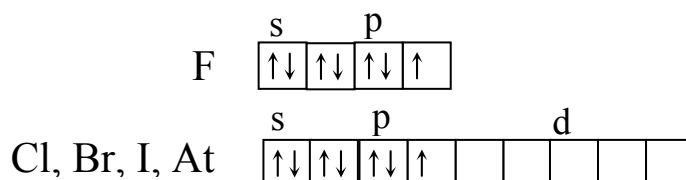
Вопросы для самоконтроля

1. В каких формах водород находится в природе?
2. Дайте характеристику физических и химических свойств водорода.
3. Способы получения и характеристика гидридов.
4. Охарактеризуйте химические свойства гидридов.
5. Перечислите области применения гидридов.

Глава 2. P-ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

§ 2.1. Общая характеристика

К p-элементам VII группы относятся элементы главной подгруппы, которые обычно называются галогенами: фтор, хлор, бром, йод и астат. Атомы этих элементов имеют на внешнем электронном уровне по семь электронов: два на s-подуровне и пять на p-подуровне (ns^2p^5):



На соседнем с внешним уровне у фтора два электрона, у хлора – восемь и у брома, йода и астата – восемнадцать электронов. Последние три элемента – полные электронные аналоги.

Имея семь электронов на внешнем уровне, атомы галогенов легко присоединяют по одному электрону, превращаясь в однозарядные отрицательные ионы.

При возбуждении атомов галогенов некоторые из парных электронов внешних s- и p-подуровней переходят на d-подуровень, в результате чего хлор, бром, йод и астат могут проявлять более высокие валентности. Возможности распаривания внешних электронов у атома фтора нет, так как у него отсутствует d-подуровень. В связи с этим фтор проявляет только одну валентность – 1.

Галогены характеризуются следующими степенями окисления:

F 1–;

Cl 1–; 1+; 3+; (4+); 5+; 7+;

Br 1–; 1+; (3+); (4+); 5+;

I 1–; 1+; (3+); 5+; 7+;

At 1–; 1+; 5+.

Степени окисления, взятые в скобки, менее типичны, и соединения галогенов с этими степенями окисления неустойчивы.

Способность галогенов легко присоединять электрон с образованием отрицательно заряженных ионов обуславливает их окислительную способность. Галогены – наиболее типичные неметаллы, причем фтор обладает наибольшим значением электроотрицательности. В ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow At$ увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность элементов, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность галогенов. В ряду $F \rightarrow At$ постепенно изменяются другие свойства галогенов: повышение температуры плавления и кипения, повышение плотности, уменьшение потенциала ионизации и т.д. Некоторые константы галогенов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойство	Элемент				
	$^{18,988}_{9}\text{F}$	$^{35,45}_{17}\text{Cl}$	$^{79,91}_{35}\text{Br}$	$^{126,90}_{53}\text{I}$	$^{210}_{85}\text{At}$
Радиус атома Å	0,64	0,99	1,114	1,26	–
Радиус иона Э^{-1} , Å	1,33	1,81	1,96	2,20	2,3
Энергия ионизации эВ	17,43	13,01	11,84	10,45	9,5
Сродство к электрону эВ	3,6	3,8	3,54	3,29	–
Электроотрицательность (Li=1)	4,0	3,0	2,8	2,4	–
Стандартный электродный потенциал	+2,87	+1,36	+1,07	+0,54	–
$t_{\text{пл}}$, °C	–223	–100,98	–7,2	+113,5	411
$t_{\text{кип}}$, °C	–187	–34,15	+58,75	184,5	–

§ 2.2. Нахождение в природе. Получение

Галогены в природе встречаются только в виде соединений – галидов. Фтор и хлор довольно распространены; бром и йод относятся к рассеянным элементам, астат вообще не встречается в природе. Он получен искусственно при облучении атомов висмута α -частицами, и его свойства мало изучены.

Важнейшие минералы фтора и хлора: CaF_2 – плавиновый шпат, или флюорит; $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})$ – апатит; $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ – криолит; NaCl – поваренная соль, или галит; KCl – сильвин; $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – карналлит.

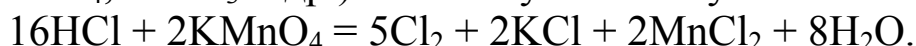
Бром в связанном виде содержится в морской воде, озерных рассолах, буровых водах и верхних отложениях калийных солей и глин.

Йод встречается в тех же источниках, что и бром, но в меньших количествах. Он содержится в морской капусте, в некоторых минералах: лаурите $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$; денците $[7\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \times 8\text{CaCrO}_4]$.

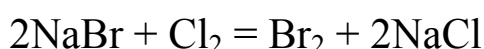
Фтор получают электролизом только таких соединений, которые не содержат никаких других анионов, кроме F^- , так как он

разряжается труднее. При электролизе расплава гидрофторида калия KHF_2 при температуре $240 - 250^\circ\text{C}$ в медных сосудах, стенки которых служат катодом, анодом являются графитовые электроды: на катоде $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$, на аноде $2\text{F}^- - 2\bar{e} = \text{F}_2$.

В промышленных условиях хлор получают электролизом концентрированного водного раствора (рассола) и расплава NaCl ; в лаборатории же – действием сильных окислителей (MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 и др.) на соляную кислоту:



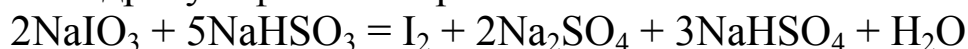
Бром и йод выделяются при реакции окисления ионов Br и I хлором:



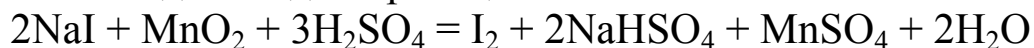
При извлечении брома из концентратов морской воды ее подкисляют, затем обрабатывают хлором. В лаборатории бром можно получить по реакции



Йод в основном добывают из маточных рассолов чилийской селитры, в которых он находится в виде йодата. Йодат восстанавливают гидросульфитом натрия:



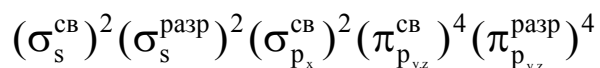
Из золы морских водорослей йод извлекают действием серной кислоты и диоксида марганца:



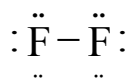
§ 2.3. Свойства галогенов

Молекулы галогенов двухатомны: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , At_2 .

Молекуле фтора F_2 соответствует следующая электронная структура:

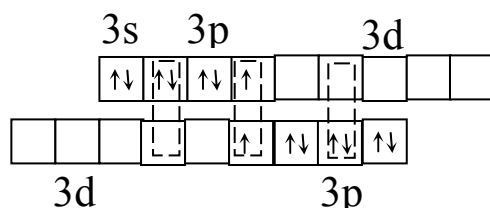


Поскольку на связывающих орбиталях на два электрона больше, чем на разрыхляющих, кратность связи в молекуле F_2 равна 1



Энергия диссоциации молекулы фтора – только 159 кДж/моль. Этим объясняется чрезвычайно высокая активность фтора.

Молекула хлора Cl_2 прочнее, чем молекула F_2 . Если считать, что в этих двух молекулах только одна ковалентная связь ($\text{Cl}-\text{Cl}$ или $\text{F}-\text{F}$), то следовало бы ожидать меньшей прочности у Cl_2 как имеющей большие размеры. Большая прочность Cl_2 обусловлена образованием в ней двух дополнительных донорно-акцепторных связей $3p-3d$, что невозможно в молекуле F_2 из-за отсутствия валентных d -орбиталей. Поэтому в молекуле Cl_2 возникает кратная тройная связь $\overset{\rightarrow}{\text{Cl}}-\text{Cl}$, более прочная, чем одинарная $\text{F}-\text{F}$ в молекуле F_2 :



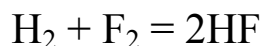
При обычных условиях фтор и хлор – газы: фтор – светло-зеленого цвета, хлор – желто-зеленого; бром – тяжелая красно-бурая жидкость, йод – кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета с легким металлическим блеском. Фтор, хлор, бром – типичные неметаллы, йод – неметалл с некоторыми признаками металла (полупроводник с металлическим блеском), астат ещё ближе к металлам.

Все галогены имеют резкий удушливый запах. Их растворимость в воде сравнительно мала. При охлаждении водных растворов выделяются кристаллогидраты, например $\text{Cl}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Имея неполярные молекулы, галогены лучше растворяются в органических растворителях (спирте, бензоле, эфире, хлороформе, сероуглероде и др.). Этим пользуются для извлечения Br_2 и I_2 из различных смесей.

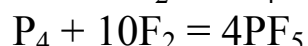
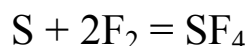
В химическом отношении галогены – сильные окислители, так как имеют большое сродство к электрону и характеризуются высокими значениями нормальных окислительно-восстановительных потенциалов в водных растворах. Сильнейшим окислителем и исключительно активным в химическом отношении является фтор. По образному выражению академика А.Е. Ферсмана, фтор – «всесъедающий».

Исключительно активно протекает взаимодействие фтора с большинством простых веществ:

а) с водородом при обычных условиях в темноте – со взрывом



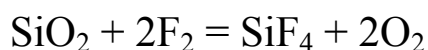
б) с серой и фосфором даже при низких температурах ($-190\text{ }^\circ\text{C}$)



в) фтор окисляет и некоторые инертные газы:



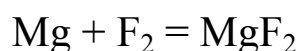
в атмосфере фтора горят даже такие стойкие вещества, как стекло, вода и др.:



Непосредственно фтор не взаимодействует лишь с гелием, неоном, аргоном.

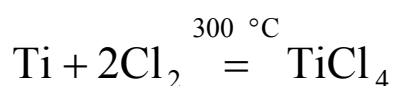
Хлор по химическим свойствам аналогичен фтору: он непосредственно соединяется с большинством элементов, но менее энергично, чем фтор. Бром и йод тоже достаточно активные неметаллы, хотя и имеют сравнительно меньшие значения сродства к электрону. Бром по активности приближается к хлору, а йод заметно уступает бром.

Взаимодействие галогенов с металлами и водородом. Большинство металлов сгорает в атмосфере фтора при обычных условиях:

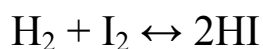


Лишь немногие металлы (например, никель, медь) при взаимодействии со фтором (в определенных условиях) покрываются фторидной пленкой, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Поэтому фтор можно хранить в сосудах из меди, никеля и медно-никелевых сплавов.

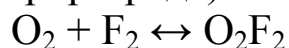
Хлор, бром и йод также способны легко окислять многие металлы, особенно при нагревании:



С водородом хлор взаимодействует без взрыва при обычных условиях, бром и йод – при достаточном нагревании, но реакция обратимая:



Взаимодействие галогенов с неметаллами. С кислородом непосредственно взаимодействует только фтор, образуя дифторид дикислорода (при электроразряде):



Хлор реагирует с большинством неметаллов за исключением O_2 , N_2 и инертных газов:

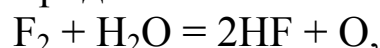


Бром взаимодействует с неметаллами аналогично хлору, но менее энергично.

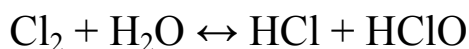
Еще менее активное воздействует на металлы йод.

Галогены способны соединяться между собой, образуя интергалиды. Так, при нагревании смеси фтора и хлора до 250°C получается ClF , а смеси фтора и брома – BrF . Пропуская фтор в жидкий бром или над йодом, можно получить BrCl и ICl и т.д. Все интергалиды – малоустойчивые соединения с низкими температурами кипения, обладают большой химической активностью.

Отношение галогенов к воде, основаниям и кислотам. Активность взаимодействия галогенов с водой в ряду $\text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2$ уменьшается: фтор бурно реагирует с водой, выделяя свободный кислород



хлор и бром менее активно:



Реакция диспропорционирования йода в воде выражается очень слабо.

Галогены взаимодействуют с растворами щелочей:



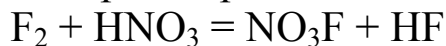
Характер взаимодействия зависит от температуры проведения реакции. Так, при пропускании хлора в холодный раствор щелочи



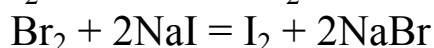
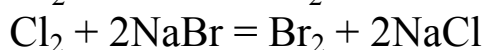
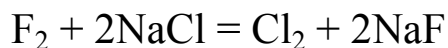
а при пропускании в горячий раствор



Галогены активно вступают в окислительно-восстановительные реакции с кислотами и растворами солей:



Из кислот только концентрированная H_2SO_4 с хлором не взаимодействует. С ростом размеров атомов в ряду $\text{F} — \text{Cl} — \text{Br} — \text{I}$ постепенно уменьшаются значения окислительно-восстановительных потенциалов, следовательно, уменьшается окислительная способность галогенов. Поэтому вышестоящий в периодической системе галоген вытесняет из соединений все остальные, стоящие ниже:



§ 2.4. Применение галогенов

Фтор применяется для синтеза различных агентов (фреонов) и полимерных материалов – фторопластов, имеющих высокую химическую стойкость. Ракетные топлива на основе фтора (окислителя) характеризуются интенсивным газообразованием, значительно большей плотностью и другими ценными свойствами, которые обеспечивают дальность полета ракет. В ракетных топливах на основе фтора могут быть использованы в качестве горючего углеводородные смеси (керосин и др.), аммиак, гидразин, амины, ряд металлов и неметаллов. Со многими из них фтор образует газообразные продукты сгорания CF_4 , HF , BF_3 , SiF_4 и др.

Хлор – один из важнейших продуктов химической промышленности. Он используется в производстве соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоратов и хлоратов, хлоросодержащих растворителей жиров и хлорорганических препаратов. Хлор – сырьё для производства пластмасс и ядохимикатов, каучука и искусственного волокна, красителей и медикаментов; вещество,

с помощью которого получают титан и кремний, глицерин и фторопласт; дезинфицирующее средство для очистки питьевой воды, сточных вод; хлор – отбеливатель бумаги, тканей.

В последнее время возросло значение хлора в металлургии цветных металлов.

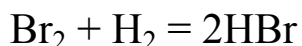
Хлор – очень ядовитый газ. Однако в небольших дозах он может служить противоядием. Так, пострадавшим от сероводорода, дают нюхать нестойкую хлорную известь. Взаимодействуя, два яда взаимно нейтрализуются.

Бром служит главным образом для приготовления неорганических и органических препаратов в производстве лекарственных веществ и некоторых красителей. В различных синтезах и анализах веществ используется окислительная способность брома и *йода*.

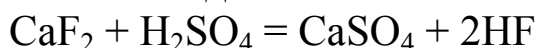
§ 2.5. Галогеноводороды

Галогены с водородом образуют ковалентные соединения, которые называются галогеноводородами, или галидами водорода. Галиды водорода можно получить следующими способами:

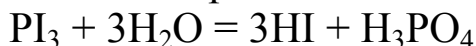
- прямым соединением элементов:



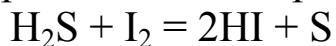
- действием кислот на галиды металлов:



- гидролизом галидов некоторых металлов:

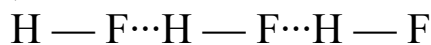


- действием сероводорода на водные растворы галогенов:



Галиды водорода при обычных условиях – бесцветные газообразные вещества, легко переходящие в жидкое состояние ($t_{\text{кип}}\text{HF} = +19,5\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{HCl} = +85,0\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{HBr} = 67,6\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{HI} = -35,3\text{ }^\circ\text{C}$).

Жидкий фторид водорода в отличие от остальных галидов водорода состоит из ассоциированных молекул $(\text{HF})_n$, образованных за счет водородной связи

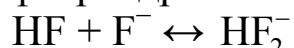


Степень полимеризации n зависит от температуры: так, при $+19\text{ }^\circ\text{C}$ $n = 3$, т.е. $(\text{HF})_3$.

Все галиды водорода хорошо растворимы в воде. Например, HF при обычной температуре имеет неограниченную растворимость; в 1 л воды растворяется 500 л HCl ($20\text{ }^\circ\text{C}$), 600 л HBr ($0\text{ }^\circ\text{C}$) и 425 л HI ($10\text{ }^\circ\text{C}$).

Водные растворы галидов водорода проявляют все свойства кислот и соответственно называются: HF – фтороводородная (плавиковая); HCl – хлороводородная (соляная); HBr – бромоводородная; HI – йодоводородная. Все галидоводородные кислоты (кроме HF) – сильные кислоты. Кажущиеся степени диссоциации в 0,1М растворе: HF – 8 %; HCl – 92,5 %; HBr – 93,5 %; HI – 95 %.

При растворении фторида водорода в воде происходит ионизация молекул HF на ионы OH_3^+ и F^- , последний взаимодействует с молекулами HF , образуя фторгидрогенат-ионы:



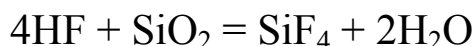
Так как часть молекул HF связывается в комплексные ионы HF_2^- , относительное содержание ионов OH_3^+ незначительно, поэтому раствор HF является кислотой средней силы.

Плавиковая кислота реагирует со многими металлами (кроме золота и платины):



Поверхность свинца под действием плавиковой кислоты покрывается тонким слоем фторида свинца, который предохраняет металл от дальнейшего растворения.

Характерная особенность плавиковой кислоты – её способность растворять стекло в результате взаимодействия с диоксидом кремния:



Поэтому плавиковую кислоту хранят обычно в сосудах из свинца, каучука, полиэтилена или парафина. Плавиковая кислота токсична, при попадании на кожу вызывает плохо заживающие болезненные язвы.

Чистая соляная кислота – бесцветная жидкость с резким запахом, свойственным хлористому водороду. В промышленности ее получают из водорода и хлора: водород сжигают в атмосфере

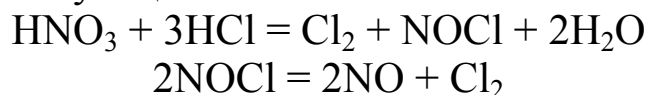
хлора, образующийся газообразный хлороводород HCl поглощают водой. Насыщенный при 18 °С водный раствор хлористого водорода содержит 42 % HCl, в обычной концентрированной соляной кислоте – около 37 % HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$).

При охлаждении соляной кислоты выделяются кристаллогидраты состава HCl·H₂O; HCl·2H₂O; HCl·3H₂O.

При взаимодействии с сильными окислителями концентрированная (36 – 37 %-ная) соляная кислота проявляет восстановительные свойства:



Смесь, состоящая из трех объемов соляной кислоты и одного объема азотной кислоты, называется царской водкой, способна растворять «благородные» металлы. В царской водке взаимодействует соляная кислота с азотной, в результате выделяется свободный хлор, действующий на металлы:



Бромистоводородная и йодистоводородная кислоты по своим свойствам очень похожи на соляную кислоту, но менее стойки. Так как радиусы атомов брома и йода больше, а сродство к электрону у них меньше, чем у атомов хлора, то ионы брома и йода легче окисляются, чем ионы хлора.

В ряду HF — HCl — HBr — HI сила кислот увеличивается, устойчивость молекул падает, усиливается восстановительная активность: HF и HCl с концентрированной H₂SO₄ не взаимодействуют, HBr восстанавливает H₂SO₄ до SO₂:



а HI восстанавливает H₂SO₄ до H₂S:



Энергия связи H — Г в ряду HF — HCl — HBr — HI уменьшается: 565, 431, 364, 297 кДж/моль.

Плавиковая кислота применяется для травления стекла, удаления песка с металлического литья, получения фторидов при синтезе некоторых видов красителей, смазочных масел и пластических масс. Большое количество фтористого водорода идет на производство искусственного криолита (AlF₃·3NaF), четырех- и шестифтористого урана, применяемого в атомной технике и

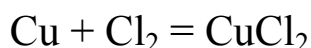
как катализатор при некоторых химических процессах. В аналитических лабораториях плавиковой кислотой растворяют различные силикаты (соли кремниевой кислоты).

Соляная кислота – одна из важнейших кислот в химической практике. Применяется HCl для получения хлоридов металлов, хлорида аммония, диоксида углерода, ряда органических препаратов, в кожевенной и пищевой промышленности, в лудильном и паяльном деле.

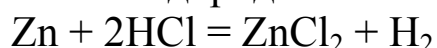
§ 2.6. Галиды металлов и неметаллов

Галиды металлов получают различными способами:

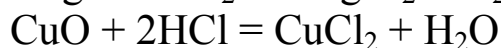
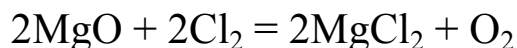
- непосредственным взаимодействием галогенов с металлами:



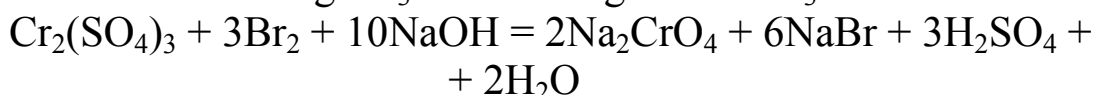
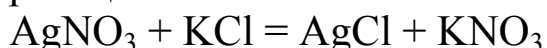
- действием галогеноводородных кислот на металлы, стоящие в ряду активности левее водорода:



- действием галогенов или галогеноводородов на оксиды металлов:



- в результате различных обменных и окислительно-восстановительных реакций:

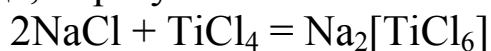


В соответствии с закономерным изменением характера элементов по периодам и группам периодической системы закономерно изменяются и свойства галидов металлов. Галиды металлов I и II групп Периодической системы (NaF, NaCl, MgF₂, MgCl₂, KBr, NaI и др.) по химической природе являются основными соединениями с ионным характером связи. Галиды амфотерных металлов (например, AlF₃, AlCl₃, AlBr₃) проявляют амфотерные свойства и имеют ионно-ковалентный характер связи. Галиды d-элементов (TiCl₄, HgI₂) – это соединения с кислотными свойствами.

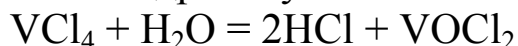
Ионные галиды – твердые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, ковалентные галиды – газы, жидкости или легкоплавкие твердые вещества.

Большинство кристаллических фторидов нерастворимо в воде, кроме фторидов s-элементов I группы, а также AgF , HgF_2 , SnF_2 и некоторых других. Ионные и ионно-ковалентные хлориды, бромиды и йодиды, наоборот, хорошо растворимы в воде (за исключением AgCl , CuCl , AuCl , TiCl , PbCl_2 , AgBr , CuBr , PbBr_2 , AgI , CuI , AuI , PbI_2 и некоторых других).

Галиды металлов способны взаимодействовать между собой и с галидами водорода, образуя комплексные соединения:



Многие галиды d-металлов неустойчивы в водных растворах, так как подвергаются гидролизу:



Рассмотрим некоторые галиды металлов, имеющие широкое применение в промышленности и технике.

Хлорид натрия NaCl представляет собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при температуре 800°C , растворяется в глицерине и метиловом спирте. С повышением температуры незначительно увеличивается его растворимость в воде: при 20°C в 100 г воды – 36 г NaCl , а при 100°C – 39,1 г.

Как соль сильного основания и сильной кислоты, хлорид натрия не гидролизует. В водном растворе и в расплавленном состоянии проводит электрический ток.

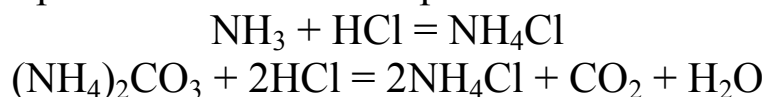
NaCl – необходимая приправа к пище, важное средство, предохраняющее от порчи многие пищевые продукты. Хлорид натрия служит сырьём для производства хлора, соляной кислоты, едкого натра, соды, применяется в красильном деле, мыловарении.

Хлорид кальция CaCl_2 в безводном состоянии представляет собой белую, очень гигроскопическую массу, плавящуюся при температуре 780°C . Безводный CaCl_2 получают из кристаллогидратов нагреванием до 260°C . Гексагидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – наиболее типичный кристаллогидрат хлорида кальция. При растворении его в воде происходит сильное поглощение тепла, и поэтому им часто пользуются для приготовления охлаждающих

смесей. Смешивая $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со снегом в отношении 1,44:1, можно довести охлаждение до температуры, соответствующей криогидратной точке, равной $-54,9^\circ\text{C}$.

Растворы хлорида кальция нередко применяют в качестве бань для лабораторного нагрева, пропитки дерева, тканей и других материалов, которые благодаря этому становятся негорючими. Было предложено также пользоваться ими для тушения огня. Витринные стекла, смоченные раствором хлорида кальция, не запотевают. Чистый хлорид кальция применяется в медицине. Гидроскопичность CaCl_2 позволяет использовать его для осушки.

Хлорид аммония NH_4Cl получают при насыщении соляной кислоты растворами аммиака или карбоната аммония:



Хлорид аммония – бесцветная соль с горько-соленым вкусом, легко растворяющаяся в воде, несколько труднее – в спирте. NH_4Cl легко сублимируется и заметно летуч уже при нагревании на водяной бане. При этом он не плавится, а возгоняется, особенно при температуре выше 100°C . Пары хлорида аммония частично диссоциируют на NH_3 и HCl .

Нашатырь (белый кристаллический порошок NH_4Cl) при паянии реагирует с окислами металлов, образуя с ними летучие хлориды и очищая таким образом поверхность металлов от окислов; он применяется также при нанесении на поверхность металлов покрытий – цинковании, лужении и т.д., в гальванических элементах, химической промышленности и медицине.

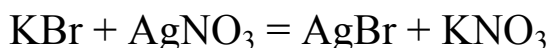
Хлорид серебра AgCl – наименее растворимая соль соляной кислоты. Образование осадка хлорида серебра при взаимодействии ионов хлора с ионами серебра служит характерной реакцией на ионы хлора. Хлорид серебра применяется при изготовлении некоторых сортов светочувствительных пластинок и бумаг.

Бромид калия KBr – бесцветное кристаллическое вещество. Довольно хорошо растворяется в воде и спирте (при 0°C в 100 г воды растворяется 54 г KBr , при 100°C – 105 г в 100 г спирта). KBr гидратов не образует. Находит широкое применение в терапии, фотографии (его вводят в состав реактивов, чтобы на плен-

ке или отпечатке не было вуали). Из прозрачных кристаллов бромида калия делают линзы, хорошо пропускающие инфракрасные лучи. Бактерицидные свойства KBr помогают дольше сохранять овощи и фрукты.

Бромид серебра $AgBr$ по светочувствительности намного превосходит йодид серебра и другие соли. Современные светочувствительные эмульсии на основе $AgBr$ позволяют снимать с выдержкой в одну десятимиллионную долю секунды.

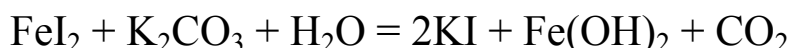
Бромид серебра получают из бромида калия и нитрата серебра:



Растворимость $AgBr$ равна $8,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

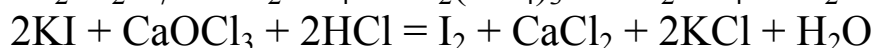
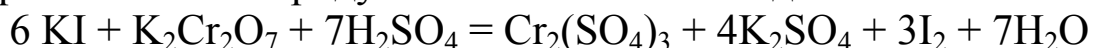
Если изготавливать $AgBr$ не в водной среде, а в растворе желатины, то бромид серебра не выпадает в осадок, а распределяется в виде мельчайших крупинок по всей массе желатины. Эту вязкую массу эмульсионно-полировочных машин можно наносить на поверхность прозрачной пленки, стеклянных пластин или бумаги. Таким образом получают высокочувствительные фотоматериалы.

Йодид калия KI – белый (иногда слегка желтый) кристаллический порошок, хорошо растворяющийся в этиловом и метиловом спиртах и ацетоне. Растворимость в 100 г составляет при $20^\circ C$ 144 г. Получение йодида калия основано на реакциях обмена:

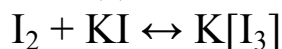


Растворение KI в воде сопровождается сильным понижением температуры.

Водный раствор йодида калия показывает нейтральную реакцию. Для него весьма характерны восстановительные свойства, причем обычно продукт его окисления – йод:



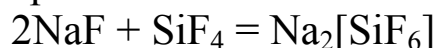
Концентрированные растворы KI способны растворять йод с образованием комплексного соединения:



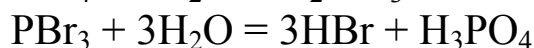
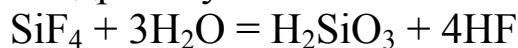
Йодид калия не образует гидратов. При хранении KI разлагается, выделяя йод, поэтому его раствор следует хранить в бутылках из темного стекла, KI – ядовитое вещество.

Йодид калия находит широкое применение в медицине, фотографии, служит исходным продуктом для приготовления других соединений йода; используется при выведении пятен от ляписа, чернил, лекарств.

Галиды неметаллов (SiF_4 , PF_5 , SF_6 , ClF_5 , SiCl_4 , PCl_5 , SCl_4 и др.) по химической природе – это кислотные, ковалентные соединения, способные образовывать анионные комплексы:



Галиды неметаллов гидролизуются:



Галиды неметаллов нашли широкое применение в синтезе различных соединений.

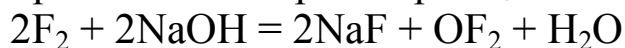
§ 2.7. Кислородные соединения галогенов

Галогены не соединяются непосредственно с кислородом, поэтому их кислородные соединения получают косвенно. Наиболее стойки соли кислородных кислот, наименее стойки окислы. Во всех кислородных соединениях галогены проявляют положительную степень окисления.

Рассмотрим более подробно отдельные классы кислородных соединений галогенов.

Оксиды. Фтор с кислородом образует ряд соединений, из которых наиболее изучены OF_2 , O_2F_2 и O_3F_2 . В них кислород проявляет положительную степень окисления, а фтор – отрицательную. Поэтому данные соединения нужно называть фторидами кислорода.

Фторид кислорода OF_2 можно получить, пропуская газообразный фтор через разбавленные растворы щелочей:

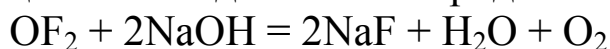


OF_2 – бесцветный газ ($t_{\text{кип}} = -144,8 \text{ }^\circ\text{C}$), ядовитый, растворим в воде, разлагается при $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дифторид кислорода O_2F_2 образуется из смеси кислорода и фтора при электроразряде; до $-163\text{ }^\circ\text{C}$ это твердое вещество оранжевого цвета, выше температуры $-57\text{ }^\circ\text{C}$ – газ красного цвета. По структуре молекула O_2F_2 аналогична молекуле пероксида водорода.

Соединение фтора O_3F_2 может быть получено при действии электрического разряда на смесь O_2 и F_2 при $-200\text{ }^\circ\text{C}$. O_3F_2 представляет кроваво-красную вязкую жидкость, разлагающуюся на элементарные вещества уже при $-158\text{ }^\circ\text{C}$.

Все фториды кислорода – сильные окислители. Например, OF_2 из растворов щелочей выделяет кислород:

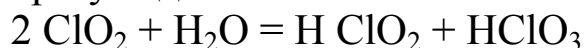


Хлор с кислородом образует оксиды Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , ClO_3 и Cl_2O_7 .

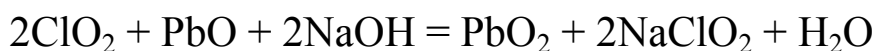
Оксид хлора (I) Cl_2O – газообразное вещество желто-коричневого цвета, легко распадается (со взрывом) на Cl_2 и O_2 при небольшом нагревании с органическими веществами и даже при переливании в жидком состоянии ($t_{пл} = -121\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{кип} = -3,8\text{ }^\circ\text{C}$). Cl_2O при взаимодействии с водой образует кислоту:



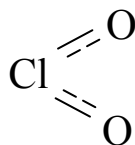
Оксид хлора (II) ClO_2 – диоксид хлора – зеленовато-желтый газ ($t_{кип} = +9,9\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{пл} = -59\text{ }^\circ\text{C}$) с резким запахом. При взаимодействии с водой образует две кислоты:



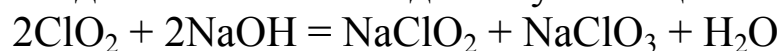
ClO_2 проявляет сильные окислительные свойства:



Молекула ClO_2 по строению напоминает молекулу NO_2 , имеет угловую форму

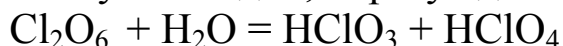


Она обладает парамагнитными свойствами, является валентно-насыщенным соединением. Взаимодействует со щелочами:



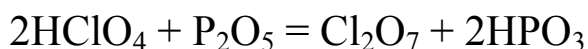
Оксид хлора (VI) ClO_3 – триоксид хлора – темно-красная маслообразная жидкость, замерзающая при $+3\text{ }^\circ\text{C}$. Определение молекулярного веса показывает, что в жидком состоянии суще-

ствуют молекулы Cl_2O_6 , а в газообразном – ClO_3 . В чистом виде ClO_3 довольно устойчив, его можно получить, окисляя ClO_2 озоном. Подобно ClO_2 , молекула ClO_3 валентно-насыщена. ClO_3 энергично взаимодействует с водой, образуя две кислоты:



При соприкосновении с органическими веществами ClO_3 взрывается.

В оксиде хлора Cl_2O_7 высшая степень окисления хлора 7+. Этот оксид называют еще хлорным ангидридом. Cl_2O_7 – бесцветная жидкость, получается при нагревании смеси HClO_4 и P_2O_5 :



Cl_2O_7 – относительно устойчивое соединение, но при нагревании выше 120°C разлагается со взрывом.

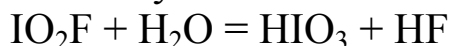
Br_2O – неустойчивый бурый газ, при растворении в воде образует кислоту:



I_2O_5 – твердое вещество, довольно энергично взаимодействующее с водой:



BrO_2F – жидкость, IO_2F – твердое вещество. При взаимодействии с водой образует кислоту:



Кислородосодержащие кислоты галогенов.

HClO – хлорноватистая (соли – гипохлориты)

HClO_2 – хлористая (соли – хлориты)

HClO_3 – хлорноватая (соли – хлораты)

HClO_4 – хлорная (соли – перхлораты)

HBrO – бромноватистая (соли – гипобромиты)

HIO – йодноватистая (соли – гипойодиты)

HBrO_3 – бромноватая (соли – броматы)

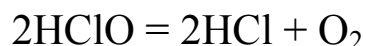
HIO_3 – йодноватая (соли – йодаты)

H_5IO_6 – йодная (соли – периодаты).

Все кислородные кислоты галогенов – сильные кислоты. Сила кислот, например, в ряду $\text{HClO} \text{ — } \text{HClO}_2 \text{ — } \text{HClO}_3 \text{ — } \text{HClO}_4$ возрастает. Это можно объяснить тем, что по мере увеличения числа атомов кислорода в ряду $\text{ClO}^- \text{ — } \text{ClO}_2^- \text{ — } \text{ClO}_3^- \text{ — } \text{ClO}_4^-$

прочность связи O — H с определенным атомом кислорода ослабевает вследствие оттягивания электронной плотности на связь Cl — O. Повышение устойчивости анионов в ряду ClO^- — ClO_2^- — ClO_3^- — ClO_4^- уменьшает окислительную активность кислот (и их солей).

HClO — неустойчивая кислота и в растворе постепенно распадается:



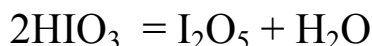
HClO_2 — тоже довольно неустойчивая кислота, она, как и HClO , быстро разлагается.

HClO_3 — известна только в виде водного раствора, который может быть сгущен выпариванием до концентрации 50 %.

HClO_4 — наиболее стойкая из кислородных кислот хлора, самая сильная из всех известных кислот, ее кажущаяся степень диссоциации в 0,5 н. растворе равна 88 % (больше, чем у HCl при тех же условиях).

HBrO и HBrO_3 — нестойкие кислоты.

Свободная йодноватая кислота получается окислением йода в присутствии воды. HIO_3 представляет собой кристаллическое вещество, вполне стойкое при обычных условиях. При нагревании до 200 °С йодноватая кислота переходит в твердый йодноватый ангидрид:



Йодная кислота может быть получена действием йода на HClO_4 . При выпаривании раствора йодной кислоты образуются бесцветные кристаллы состава $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или H_5IO_6 (ортоидная кислота), плавящаяся при 130 °С.

В ряду HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3 кислотные свойства несколько ослабевают, а устойчивость, наоборот, повышается. Так, если HClO_3 существует только в растворе, то HIO_3 можно выделить в свободном состоянии.

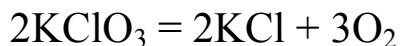
Соли кислородосодержащих кислот — наиболее устойчивые соединения галогенов. Получаются при растворении галогенов в щелочах или путем различных окислительно-восстановительных реакций, действием оксидов галогенов, кислородных кислот на основания:



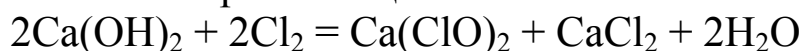
Гипохлориты, хлориты, хлораты, гипобромиты, гипойодаты склонны к реакциям диспропорционирования:



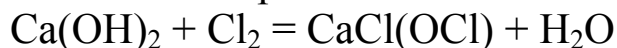
При нагревании в присутствии катализатора разложение идет по другим реакциям:



При действии хлора на гашеную известь получается так называемая белильная, или хлорная, известь, главная составная часть которой – гипохлорит кальция:



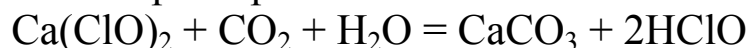
Не исключена возможность протекания реакции с образованием двойной кальциевой соли хлорноватистой и соляной кислот:



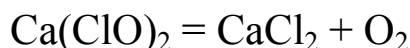
Видимо, хлорная известь содержит все эти соли: Ca(ClO)_2 , CaCl(OCl) и CaCl_2 . В двойной кальциевой соли хлор имеет различные степени окисления 1– и 1+.

Хлорная известь – белый порошок с резким запахом и сильными окислительными свойствами.

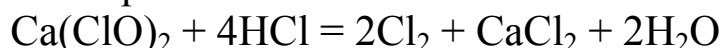
Во влажном воздухе под действием двуокиси углерода она постепенно разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту, чем и обуславливается ее характерный запах:



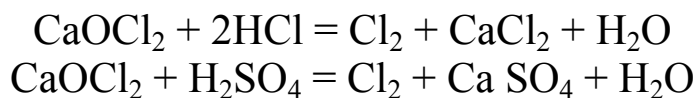
Как и все соединения хлорноватистой кислоты, хлорная известь на свету легко отдает кислород и проявляет сильные окислительные свойства. Особенно быстро происходит разложение хлорной извести при нагревании ее растворов в присутствии некоторых оксидов и гидроксидов, действующих в качестве катализаторов (например, оксиды меди, железа; гидроксиды никеля, кобальта):



При действии соляной или серной кислот на хлорную известь выделяется хлор

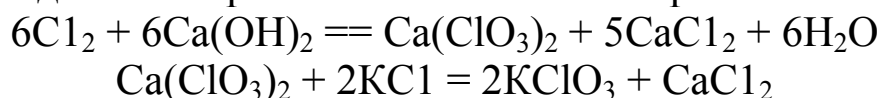


или

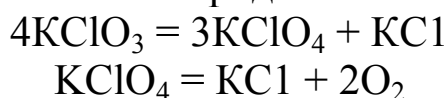


Хлорная известь – отбеливающее средство для целлюлозы, бумаги, тканей; средство для дезинфекции, дегазации местности, зараженной отравляющими веществами. Она применяется для очистки сырой нефти.

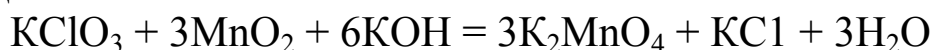
Хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль) в промышленности получают различными способами, среди которых наиболее известный – способ Либиха. Хлор пропускают через нагретое известковое молоко и смешивают с хлоридом калия, после чего при охлаждении выкристаллизовывается хлорат калия:



Хлорат калия (бертолетова соль) образует бесцветные кристаллы, в горячей воде легко растворим, значительно труднее – в холодной. В спирте KClO_3 нерастворим. При температуре около 400°C хлорат калия начинает разлагаться: сначала образуется перхлорат калия, который затем, при более сильном нагревании, разлагается с отщеплением кислорода



Поэтому KClO_3 часто используют при сплавлении с другими веществами в качестве окислителя:



С различными горючими веществами (серой, углем, фосфором) бертолетова соль образует смеси, сильно взрывающиеся при ударе. На этом основано ее применение в артиллерийском деле для запалов. KClO_3 употребляется в пиротехнике для приготовления бенгальских огней и других легковоспламеняющихся смесей. Главнейший потребитель бертолетовой соли – спичечная промышленность. В головке обычной спички содержится около 50 % KClO_3 . Ее используют также в медицине. В больших количествах (более 1 г) KClO_3 , как и все хлораты, ядовит.

Хлорат натрия – кристаллическая соль, относительно устойчивая при комнатной температуре, легко растворимая в воде (в 100 г при 20°C растворяется 101 г NaClO_3).

Хлорат натрия применяют для получения перхлоратов.

Хлораты натрия, кальция, магния – это дефолианты (вещества, вызывающие опадание листьев растений), а в больших

концентрациях – гербициды (вещества, уничтожающие сорняки).

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте общую характеристику галогенов с позиций строения их атомов и молекул.
2. Почему у фтора нет соединений с положительной степенью окисления фтора?
3. Какие степени окисления у галогенов? С какими степенями окисления наиболее устойчивы соединения галогенов?
4. Изобразите молекулу F_2 с позиций метода молекулярных орбиталей.
5. Перечислите наиболее типичные соединения фтора.
6. Дайте характеристику галогенидов, т.е. соединений с отрицательной степенью окисления галогенов.
7. Напишите уравнения реакций взаимодействия галогенов с водой, щелочами и кислотами.
8. Что такое галогеноводороды и какими свойствами они обладают?
9. Дайте характеристику галидов металлов и неметаллов.
10. Дайте характеристику кислородосодержащих соединений галогенов.
11. Перечислите наиболее типичные кислородосодержащие кислоты галогенов и охарактеризуйте их свойства.
12. Где применяют галогены и их соединения?

Глава 3. P-ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

§ 3.1. Общая характеристика

К p-элементам VI группы относятся типичные неметаллы: кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Атомы этих элементов имеют на внешнем уровне шесть электронов: два на s-подуровне и четыре на p-подуровне (ns^2p^4):



Эти элементы имеют степени окисления 2^- и 2^+ , а сера, селен, теллур и полоний проявляют и более высокие степени окис-

ления – 4+, 6+. Так как у атома кислорода отсутствует d-подуровень, электроны не могут распариваться, поэтому кислород не проявляет степени окисления 4+ и 6+. Степень окисления 2– встречается в соединениях с водородом и металлами.

Вследствие увеличения радиусов атомов и уменьшения величины электроотрицательности в ряду O→S→Se→Te→Po неметаллические и окислительные свойства элементов ослабевают, и значительно усиливаются восстановительные свойства.

Некоторые физические константы p-элементов VI группы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойство	Элемент				
	$^{15,99}_{8}\text{O}$	$^{32,08}_{16}\text{S}$	$^{78,96}_{34}\text{Se}$	$^{127,60}_{52}\text{Te}$	$^{[210]}_{84}\text{Po}$
Радиус атома, Å	0,66	1,04	1,13	1,33	–
Энергия ионизации $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	13,614	10,357	9,75	9,01	8,43
Сродство к электрону, эВ	1,47	2,07	(1,7)	(2,2)	–
Электроотрицательность (Li = 1)	3,5	2,5	2,0	1,9	1,9
$t_{\text{пл}}$, °C	–218,7	119,0	220,2	452,0	254
$t_{\text{кип}}$, °C	–182,98	444,6	685	1390	962
Плотность, г/см ³	–	2,07	4,82	6,25	9,4
Твердость (алмаз = 10)	–	2,5	2,0	2,5	–
Стандартный электродный потенциал $\text{Э} + 2e \rightarrow \text{Э}^{2-}$, В	–	–0,44	–0,92	–1,14	–

§ 3.2. Нахождение в природе. Получение

Кислород – самый распространенный в природе элемент. Селен и теллур относятся к рассеянным редким элементам, а полоний – к очень редким, радиоактивным.

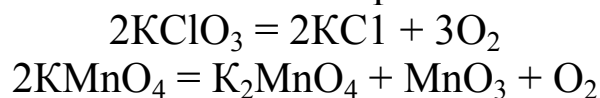
В свободном состоянии кислород содержится в воздухе. В связанном виде он входит в состав воды и подавляющего большинства минеральных и органических соединений.

Сера, селен и теллур в природе встречаются как в самородном состоянии, так и в виде различных минералов. Наиболее распространенные минералы серы: FeS_2 – пирит, CuFeS_2 – медный колчедан, PbS – свинцовый блеск, ZnS – цинковая обманка, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мирабилит.

Минералы селена и теллура – это преимущественно селениды и теллуриды, встречающиеся совместно с сульфидами меди, серебра, ртути и некоторых других металлов. Минералы, содержащие только селениды и теллуриды (например PbSe – каусталит, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$ – сивланит), довольно редки.

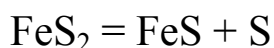
Полоний находят главным образом в урановых минералах.

Кислород получают испарением жидкого воздуха и электролизом воды или растворов веществ, имеющих кислородсодержащие анионы, в лабораторных условиях – при термическом разложении бертолетовой соли или перманганата калия:

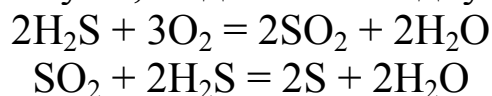


В промышленности сера выплавляется из руды самородной серы. Для отделения серы от пустой породы (песка, глины и др.) руду нагревают – сера легко плавится и отделяется от породы. В последнее время успешно применяется подземная выплавка серы нагнетанием перегретой воды через скважину. От остальных примесей сера очищается в специальных рафинировочных печах.

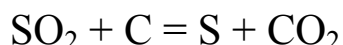
Из руд, содержащих пирит, серу добывают при нагревании их в шахтной печи выше 600°C :



Для получения серы из отходящих газов, содержащих сероводород, их в смеси с воздухом пропускают над катализаторами (активированный уголь и $\text{Fe}(\text{OH})_3$) при 500°C . Процесс протекает в две стадии: сначала сероводород окисляется до SO_2 , затем SO_2 и H_2S взаимодействуют, выделяя свободную серу:



Из SO_2 серу можно выделить восстановлением ее углем при высоких температурах:



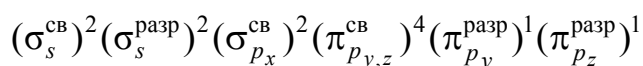
При химической обработке шламов, остающихся в ваннах при электролитическом способе рафинирования меди, или пыли, накапливающейся в системах охлаждения и очистки печных газов от обжига колчеданов или самородной серы в производстве серной кислоты, образуются оксиды SeO_2 и TeO_2 , из которых восстановлением получают технические селен и теллур. Так как это – полупроводниковые материалы, необходима высокая степень их чистоты, что достигается зонной плавкой.

Полоний получают электролизом из раствора его солей.

§ 3.3. Свойства кислорода и его соединений

Кислород при обычных условиях – бесцветный газ, немного тяжелее воздуха, в воде мало растворим (в 1 л воды при 20°C растворяется 30 мл кислорода). Жидкий кислород (при -183°C) имеет голубоватый цвет и притягивается магнитом).

Молекула кислорода состоит из двух атомов. Ей соответствует следующая электронная формула:

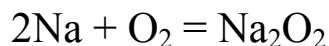


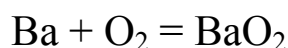
Магнитными и спектроскопическими измерениями доказано, что в молекуле кислорода химическая связь между атомами обусловлена одной ковалентной и двумя трехэлектронными связями.

Кроме моноатомного и молекулярного кислорода O_2 , могут образовываться молекулы из трех атомов O_3 – озон.

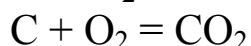
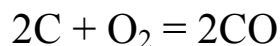
Кислород обладает большим сродством к электрону и по химическим свойствам – этот сильный окислитель, взаимодействующий непосредственно (особенно при нагревании) почти со всеми элементами (за исключением галогенов, некоторых «благородных» металлов и инертных газов).

При взаимодействии кислорода с активными металлами образуются пероксиды металлов:

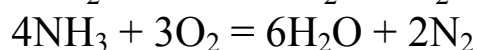
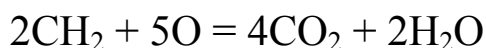




Если металлы (или неметаллы) способны проявлять переменную степень окисления, то при взаимодействии их с кислородом, как правило, при недостатке последнего образуются оксиды с низшей степенью окисления элемента, а при избытке – оксиды с высшей степенью:

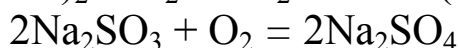
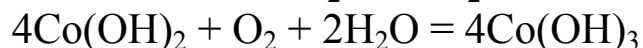
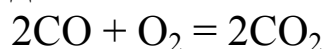


Кислород как сильный окислитель реагирует со многими сложными органическими и неорганическими веществами. Эти реакции часто сопровождаются воспламенением и выделением значительного количества тепла:

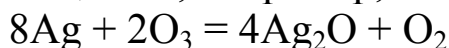


Особенно активно протекают реакции с жидким кислородом – многие органические вещества сгорают в нем со взрывом.

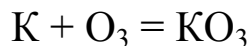
Действие кислорода на оксиды, гидроксиды и другие соединения, в которых металлы или неметаллы находятся в низшей степени окисления, приводит к повышению степени окисления:



Окислительная активность озона значительно выше, чем кислорода. Уже при обычных условиях озон способен окислять многие малоактивные вещества, например,

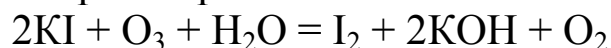


При действии озона на щелочные металлы образуются озониды:



Озониды – это соединения, состоящие из положительных ионов металла и отрицательных ионов O_3^- . Озониды окрашены в красный цвет.

Для качественного обнаружения озона обычно используют его взаимодействие с раствором KI:



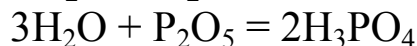
Характеристика оксидов

Характер оксидов в периодах и группах Периодической системы закономерно изменяется. В периодах, например в третьем, происходит постепенный переход от основных через амфотерные оксиды к кислотным:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
химическая природа	основная		амфотерная			кислотная	

Различие в свойствах оксидов разного типа проявляется при их взаимодействии с водой и друг с другом.

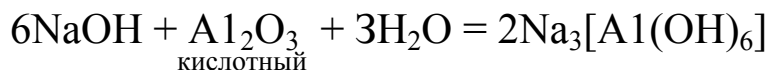
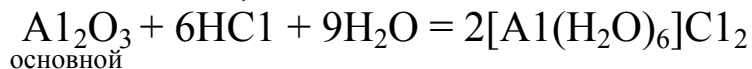
Основные оксиды с водой образуют основания, а кислотные – кислоты:



Взаимодействуя друг с другом, основные и кислотные оксиды образуют соли:



Амфотерные оксиды с водой не взаимодействуют, но могут реагировать и с кислотами, и со щелочами:



При сплавлении амфотерные оксиды реагируют с основными и кислотными оксидами.

Оксиды d-элементов (кристаллические оксиды) имеют переменный состав. Так, MnO изменяется от MnO до MnO_{1,5}, а Mn₂O₃ – от MnO_{1,5} до MnO_{1,6}. Оксиды с избытком кислорода проявляют дырочную проводимость, а оксиды с избытком металла – электронную. Например, к полупроводникам с дырочной проводимостью относятся MnO, Cu₂O, FeO и др. Оксиды, состав которых не подчиняется обычным правилам валентности, например Cr₃O, Ti₆O, Ti₃O, являются металлическими соединениями.

Вода – самое распространенное на земле соединение кислорода. В молекуле воды содержится восемь валентных электронов, расположенных по молекулярным орбиталям следующим образом:

$$(\sigma_s^{CB})^2 (\sigma_x^{CB})^2 (\sigma_z^{CB})^2 (\pi_y)^2$$

Молекула воды имеет угловое строение, она полярна. В жидкой и твердой фазах молекулы воды способны к ассоциации $(H_2O)_n$ вследствие образования водородных связей между атомами водорода и кислорода соседних молекул. Этим объясняются аномальные особенности воды: сравнительно высокие температуры плавления, кипения, испарения, высокая теплоемкость и максимальная плотность при $+4\text{ }^\circ\text{C}$.

Вода – очень слабый электролит: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$. Константа диссоциации воды $K_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. Вода – хороший растворитель для многих веществ и как реакционноспособное соединение участвует в химических процессах. Оксиды металлов и неметаллов соединяются с водой, образуя основания и кислоты; многие соли образуют с водой кристаллогидраты.

При высокой температуре ($2000 - 4000\text{ }^\circ\text{C}$) водяной пар разлагается: $2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2$; при $5000\text{ }^\circ\text{C}$ реакция становится необратимой, и водяной пар со взрывом разлагается на водород и кислород.

В природной воде есть небольшое количество (до 0,02 %) тяжелой воды, содержащей атомы изотопа водорода – дейтерия (HDO и D_2O). Тяжелая вода несколько отличается по свойствам от обычной воды. Так, ее плотность $1,107\text{ г/см}^3$ (при $25\text{ }^\circ\text{C}$), $t_{кип} = 101,4\text{ }^\circ\text{C}$ и $t_{пл} = 3,8\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость большинства веществ в тяжелой воде меньше, чем в обычной. Химические свойства тяжелой воды не отличаются от свойств обычной, но реакции с ней протекают с меньшей скоростью.

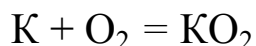
Тяжелая вода получается при электролизе обычной воды. Она накапливается в остатке электролита, так как разложение тяжелой воды электрическим током происходит в 4 – 6 раз медленнее.

Тяжелая вода – замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, источник дейтерия для термоядерных реакций при синтезе искусственных элементов; она применяется также для получения соединений с «меченым» атомом водорода.

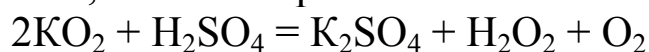
Характеристика надпероксидов и пероксидов

Присоединение одного электрона к O_2 приводит к образованию надпероксид-иона O_2^- .

Оксиды, содержащие радикал O_2^- , называются надпероксидами. Известны надпероксиды наиболее активных щелочных металлов (K, Rb, Cs). Надпероксиды образуются при прямом взаимодействии простых веществ:



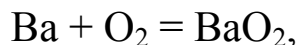
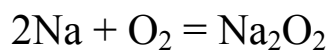
Надпероксиды – сильные окислители. С помощью воды и разбавленных кислот, они легко разлагаются:



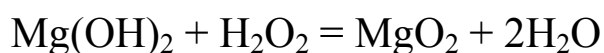
Непарный электрон в O_2^- обуславливает парамагнитные свойства надпероксидов.

Присоединение двух электронов к O_2 превращает молекулу кислорода в пероксид-ион O_2^{2-} .

Пероксиды образуются либо при сжигании металлов на воздухе



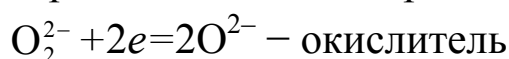
либо действием пероксида водорода на гидроксиды металлов:

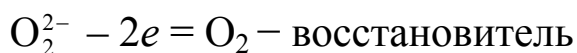


В промышленности H_2O_2 обычно получают электролизом растворов серной кислоты или сульфата аммония. Образующийся на аноде пероксодисульфат-ион вследствие гидролиза выделяет H_2O_2 :



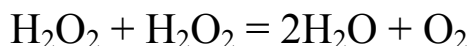
Чистый H_2O_2 – вязкая бесцветная жидкость (плотность $d = 1,44$). При температуре $-0,8$ °C замерзает и превращается в белые кристаллы, кипит при $151,4$ °C. В отличие от воды пероксид водорода – непрочное соединение, отличается значительно более резко выраженными кислотными, а также окислительными и восстановительными свойствами, что обусловлено способностью радикала O_2^{2-} присоединять или терять электроны:





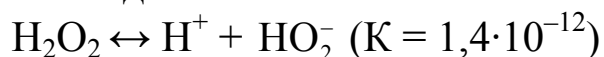
Окислительные свойства пероксидов выражены сильнее, чем восстановительные. Так, при действии концентрированных растворов H_2O_2 на бумагу, опилки и другие горючие вещества происходит самовоспламенение.

Для пероксида водорода характерен распад по механизму самоокисления-самовосстановления:

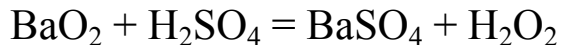
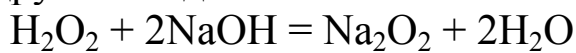


Распад ускоряется в присутствии примесей, при освещении, нагревании и может протекать со взрывом. Поэтому пероксид водорода и его растворы обычно хранят в темноте, на холоде. Для стабилизации добавляют ингибиторы (фосфорную кислоту, глицерин и др.).

Слабокислотные свойства водных растворов H_2O_2 обусловлены диссоциацией с выделением иона H^+ :



В химических реакциях пероксид-радикал может, не изменяясь, переходить в другие соединения:



В лаборатории обычно используют раствор H_2O_2 3 и 30 %-й (пергидроль).

Чистый H_2O_2 применяется в современной ракетной и реактивной технике как окислитель реактивного топлива. H_2O_2 и пероксиды металлов иногда служат источником кислорода для дыхания (например, в условиях работы под водой). H_2O_2 необходим в хлебопечении, для вулканизации бутилкаучука, при приготовлении и консервировании пищевых продуктов и напитков.

Высокий окислительный потенциал H_2O_2 и безвредность конечных продуктов реакции позволяют применять пероксид водорода для отбеливания шерсти, шелка, меха, хлопчатобумажных тканей, древесной массы и т.д.

H_2O_2 – неядовит, но при попадании на кожу и слизистую оболочку вызывает ожоги.

Пероксидная группировка O_2^{2-} может содержаться в кислотах и основаниях.

Кислоты, имеющие пероксидную группу O_2^{2-} , называются надкислотами, а основания – надоснованиями: HNO_4 – надазотная кислота, H_2CO_4 – надугольная кислота.

§ 3.4. Применение кислорода

Кислородное дутье по сравнению с воздушным значительно интенсифицирует металлургический процесс и позволяет на тех же агрегатах выплавлять больше металлов. Кислород успешно используется при резании и сварке металлов (ацетиленово-кислородные и водородно-кислородные горелки). Он необходим в процессах обжига руд, производстве серной и азотной кислот, пероксида водорода и других веществ. Газообразный кислород потребляется в больших количествах в медицине.

Жидкий кислород применяется в качестве окислителя в жидких ракетных топливах в смеси с такими горючими веществами, как спирты, углеводородные смеси, жидкий водород, аммиак, гидразин и др. Эти топлива отличаются высокими энергетическими показателями.

Жидкий кислород в смеси с древесным углем, сажой, торфом, древесными опилками и другими горючими веществами называют окисликвитами (взрывчатыми смесями).

Как сильный окислитель, озон используется для очистки питьевой воды, дезинфекции воздуха, в различных химических синтезах.

§ 3.5. Свойства серы, селена, теллура и полония

Сера при обычных условиях – твердое, кристаллическое вещество желтого цвета, плохо проводит тепло и электричество, практически не растворяется в воде, но хорошо растворима в органических растворах. Сера существует в виде нескольких модификаций: при обычных условиях в ромбической форме она называется α -серой ($d = 2,06$); при температуре выше $96\text{ }^\circ\text{C}$ – в моноклинной, β -сера ($d = 1,96$). При температуре $119,3\text{ }^\circ\text{C}$ сера плавится, при температуре $744,6\text{ }^\circ\text{C}$ – закипает.

Сера отличается способностью образовывать цепи из ряда атомов. Наиболее стабильна кольцевая молекула S_8 .

В парах серы с повышением температуры число атомов в молекуле уменьшается ($S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \rightarrow S_2$). Так, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ пары серы состоят из молекул S_2 , а при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ молекулы S_2 распадаются на атомы.

Если расплавленную серу быстро вылить в холодную воду, образуется так называемая пластическая сера (каучукоподобная масса), при быстром охлаждении паров серы – мелкодробленая сера (серого цвета).

Селен имеет ряд аллотропных форм: аморфную – порошок красно-бурого цвета ($d = 4,47$); стекловидную – хрупкая, блестящая, красно-коричневая масса ($d = 4,3$); кристаллическую (или серую) хрупкое вещество серого цвета ($d = 4,82$). Молекула представляет зигзагообразную цепь Se_n . Серый селен обладает полупроводниковыми свойствами. Его электропроводимость резко (примерно в 1000 раз) возрастает при освещении.

Теллур известен в двух модификациях: кристаллической (гексогональные кристаллы, образованные зигзагообразными молекулами Te_n) – очень хрупкое с металлическим блеском вещество ($d = 6,25$); его электропроводность незначительна, но при освещении увеличивается (теллур – полупроводник); аморфной – порошок коричневого цвета ($d = 6,0$) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в кристаллический.

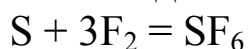
При высоких температурах пары селена и теллура состоят из парамагнитных молекул Se_2 и Te_2 ; с понижением температуры они полимеризуются в молекулы, содержащие 4, 6 и 8 атомов.

Полоний – мягкий металл серебристо-белого цвета, по физическим свойствам напоминает свинец и висмут.

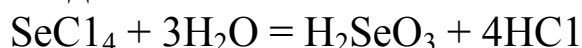
В ряду $O \rightarrow S \rightarrow Se \rightarrow Te \rightarrow Po$ постепенно изменяются свойства элементов: кислород и сера – типичные неметаллы – диэлектрики; селен и теллур – полупроводники, а полоний обладает металлической проводимостью; уменьшается окислительная и возрастает восстановительная активность элементов.

По электроотрицательности сера, селен и теллур уступают лишь галогенам, кислороду и азоту. Более электроотрицательные элементы довольно легко окисляют серу, селен и теллур.

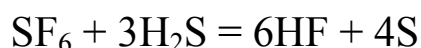
Однако без нагревания только сера непосредственно взаимодействует с галогенами (кроме йода), селен и теллур – при нагревании. Образуются галиды и оксогалиды:



Все галиды серы, селена, теллура легко отщепляют атомы галогена, поэтому они сильные окислители; почти все легко гидролизуются в воде и ядовиты:



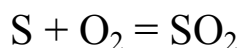
Газообразный гексафторид серы SF_6 отличается химической инертностью, не ядовит и мало растворим в воде. Он не реагирует ни с водой, ни с растворами едкого натра и соляной кислоты, а также с кислородом и водородом. При нагревании до 400°C в присутствии H_2S разлагается:



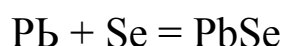
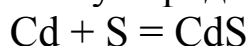
Оксогалиды обычно образуются при действии галогенов или галидов неметаллов (или металлов) на оксиды серы, селена, теллура:



При нагревании сера, селен, теллур и полоний окисляются кислородом, образуя оксиды:



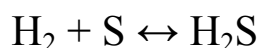
Сера и ее аналоги, подобно кислороду, обладают окислительными свойствами; при нагревании они окисляют многие металлы, образуя соответственно сульфиды, селениды, теллуриды:



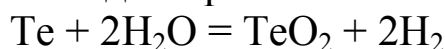
Сера окисляет также те неметаллы, у которых меньше величина электроотрицательности (P, As, C и др.):



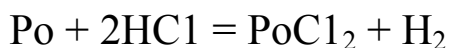
С водородом взаимодействует только сера и селен при нагревании:



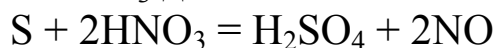
Сера и селен с водой и разбавленными кислотами не реагируют. Теллур окисляется водой при $100 - 160^\circ\text{C}$:



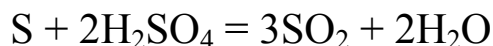
Полоний реагирует с соляной кислотой как типичный металл:



Подобно другим неметаллам, сера, селен и теллур окисляются концентрированной HNO_3 до кислот:



Окислительное действие на элементы оказывает и концентрированная серная кислота:



При кипячении в растворах щелочей сера, селен и теллур диспропорционируют:

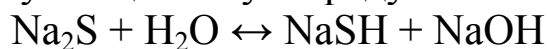


§ 3.6. Характеристика соединений серы, селена, теллура и полония

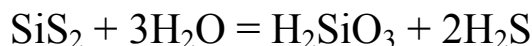
Сульфиды, подобно оксидам, бывают основными, кислотными и амфотерными. Сравним химическую природу сульфидов элементов 3-го периода:

Сульфид	Na	Mg	Al	Si	P
химическая природа	Na_2S	MgS	Al_2S_3	SiS_2	P_2S_5
	основная		амфотерная	кислотная	

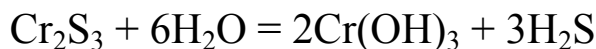
Различие в химической природе сульфидов проявляется в реакциях сольволиза и комплексообразования. Так, сульфиды s-элементов I и II группы (как и оксиды) растворимы в воде и при гидролизе образуют щелочную среду:



Сульфиды неметаллов при растворении в воде гидролизуются с образованием кислот:



Амфотерные сульфиды, как и оксиды, в воде нерастворимы, но некоторые из них, например сульфиды Cr^{3+} , полностью гидролизуются:



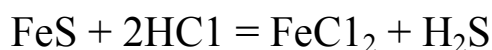
При взаимодействии основных и кислотных сульфидов образуются тиосоли:



Сульфиды, как и оксиды, имеют переменный состав. Среди них встречаются полупроводники с дырочной и электронной проводимостью. Сульфиды типа CrS, Ti₃S, Nb₆S – металлические соединения.

Сульфиды имеют характерные окраски, например, CuS, NiS, PbS – черные; MnS – телесного цвета; ZnS – белый.

Сероводород H₂S (сульфид водорода) – бесцветный, ядовитый газ с запахом тухлых яиц. При 60,8 °С он сжижается, а при 85,6 °С затвердевает. Сероводород обычно получают не прямым синтезом, а действием разбавленных кислот на сульфиды металлов:

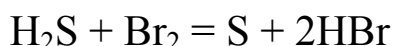


В промышленности сероводород выделяют из газов, образующихся при переработке каменного угля. На воздухе H₂S горит голубым пламенем:

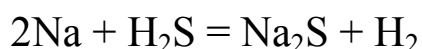


При недостатке кислорода H₂S окисляется до свободной серы.

Сероводород – один из сильных восстановителей. При действии окислителей сера S²⁻ легко отдает свои электроны, превращаясь в нейтральные атомы:



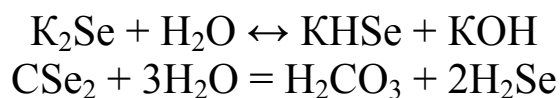
В присутствии влаги H₂S реагирует со многими металлами, образуя сульфиды:



Сероводород хорошо растворяется в воде. Водный раствор – сероводородная вода – обладает слабыми кислотными свойствами, поэтому ее часто называют сероводородной кислотой.

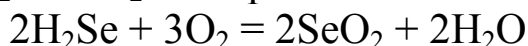
В связи с двухосновностью H₂S существует два ряда солей этой кислоты: гидросульфиды (NaHS) и сульфиды (Na₂S). Все они растворимы в воде.

Селениды и теллуриды. По методам получения, кристаллической структуре и химическим свойствам селениды и теллуриды аналогичны сульфидам. Среди них имеются основные (K₂Se, K₂Te), кислотные (CSe₂, CTe₂) и амфотерные соединения



Из-за больших размеров атомов Se и Te в качестве лигандов выступают редко, поэтому реакции между основными и кислотными селенидами и теллуридами не характерны. Большая группа селенидов и теллуридов обладает полупроводниковыми свойствами. Наибольшее применение как полупроводники имеют селениды и теллуриды цинка, кадмия, ртути и свинца.

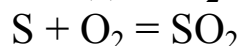
Селенид и теллурид водорода (H_2Se , H_2Te) при обычных условиях – газы с очень неприятным запахом, по свойствам напоминают H_2S . При растворении H_2Se и H_2Te в воде образуются кислоты, более сильные, чем H_2S . Однако H_2Se и особенно H_2Te – неустойчивы и легко разлагаются при нагревании. Восстановительные свойства H_2Se и H_2Te выражены сильнее, чем тут H_2S :



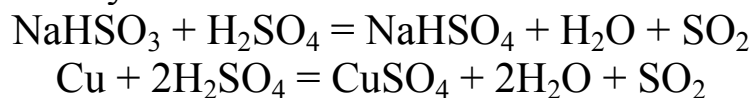
В ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{H}_2\text{Te}$ уменьшается устойчивость молекул (в связи с увеличением радиусов атомов), увеличивается сила кислот и повышаются восстановительные свойства соединений.

H_2Se и его производные очень ядовиты!

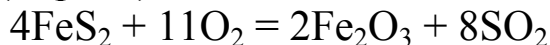
Оксиды. Сера и ее аналоги образуют с кислородом оксиды, важнейшие из которых – диоксиды SO_2 и триоксиды SO_3 :



В лаборатории SO_2 получают действием H_2SO_4 на гидросульфиты или действием восстановителей на концентрированную серную кислоту:



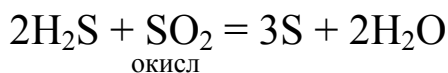
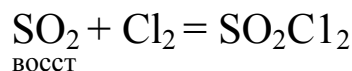
В промышленности сернистый газ получают обжигом железного колчедана (пирита):



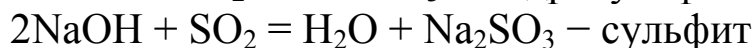
SO_2 – бесцветный газ с резким характерным запахом, при самом незначительном вдыхании оставляет неприятный вкус во рту. При -10°C он конденсируется, а при -73°C затвердевает. SO_2 хорошо растворим в воде:



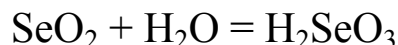
Диоксид серы – чрезвычайно химически активное вещество, проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства:



При растворении SO_2 в щелочах образуются сульфиты:



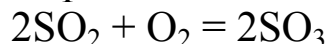
Диоксиды SeO_2 , TeO_2 и PoO_2 образуются при сжигании элементарных веществ на воздухе. Диоксиды селена и теллура представляют собой бесцветные кристаллические вещества, сильно отличающиеся друг от друга по растворимости в воде: у SeO_2 она велика, а у TeO_2 – мала. При растворении SeO_2 в воде образуется селенистая кислота:



TeO_2 в воде практически не растворяется, но взаимодействует с растворами щелочей:



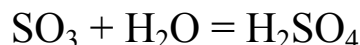
Окисление SO_2 в SO_3 без катализатора протекает очень медленно, хотя реакция и экзотермична:



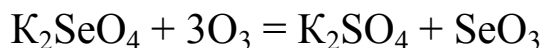
В присутствии катализатора скорость окисления резко возрастает.

SO_3 – бесцветная легкоподвижная жидкость плотностью 1,92, кипящая при 44,6 °С, при 16,8 °С превращающаяся в кристаллическую массу, похожую на лед.

Триоксид серы – сильный окислитель. Так, фосфор при соприкосновении с SO_3 моментально воспламеняется. При взаимодействии SO_3 с водой выделяется значительное количество тепла и образуется серная кислота:



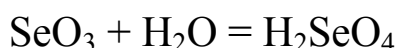
Триоксиды теллура и селена SeO_3 и TeO_3 обычно получают косвенно: SeO_3 – кипячением K_2SeO_4 с SO_3 а TeO_3 – обезвоживанием H_6TeO_6 :





SeO_3 – кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 118,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 185 \text{ }^\circ\text{C}$) белого цвета, существующее в стекловидной и асбестовой формах; кристаллический TeO_3 встречается в двух видах – желтой и серой.

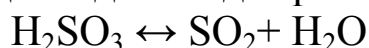
SeO_3 энергично взаимодействует с водой, образуя селеновую кислоту:



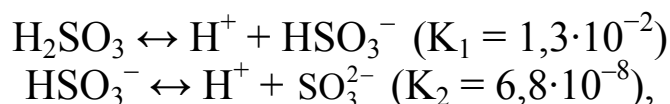
TeO_3 в воде практически не растворяется, но взаимодействует с щелочами: желтая модификация – с концентрированными растворами щелочей, а серая – при сплавлении.

§ 3.7. Кислоты

Сернистая кислота H_2SO_3 в безводном виде не может быть выделена из-за ее распада на диоксид серы и воду:

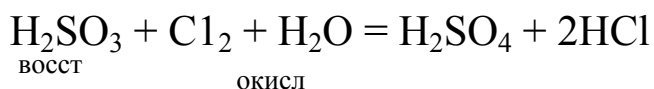


Сернистая кислота известна только в разбавленных растворах. Это кислота средней силы. Она диссоциирует в две стадии:

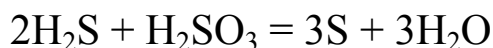


поэтому встречается два ряда солей: нормальные сульфиты (например, Na_2SO_3) и кислые – гидросульфиты.

H_2SO_3 в химических реакциях проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства:



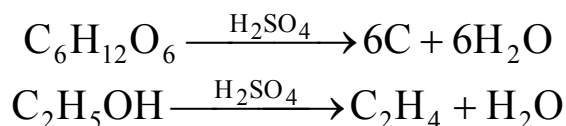
окисл



Химически чистая безводная *серная кислота* H_2SO_4 – бесцветная маслянистая жидкость плотностью 1,836 (при $15 \text{ }^\circ\text{C}$), кипящая при $338 \text{ }^\circ\text{C}$ и затвердевающая при $10,36 \text{ }^\circ\text{C}$. На воздухе такая кислота дымит из-за поглощения паров воды. При растворении ее в воде выделяется большое количество тепла в результате образования ряда кристаллогидратов. Смешивать H_2SO_4 с

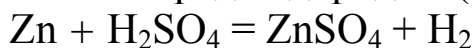
водой следует очень осторожно, вливая серную кислоту тонкой струйкой, а не наоборот.

Концентрированная H_2SO_4 поглощает пары воды (поэтому ее применяют в качестве осушителя) и отнимает воду у многих органических веществ:



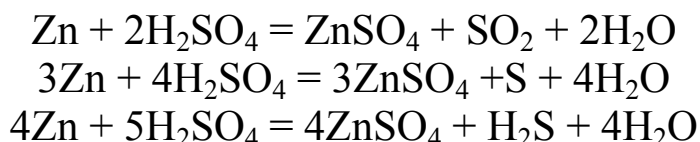
Серная кислота – окислитель. Ее окислительные свойства проявляются различно в зависимости от концентрации кислоты и характера восстановителя.

Разбавленная H_2SO_4 окисляет только активные металлы, стоящие в ряду напряжений перед водородом (Mg, Zn, Fe и др.)

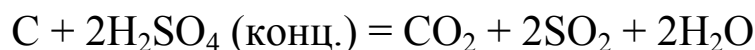


Концентрированная серная кислота при нагревании окисляет почти все металлы и неметаллы, так как окислителем является ион SO_4^{2-} . В зависимости от активности металла ион SO_4^{2-} может восстанавливаться до SO_2 (чаще всего) и даже до S или H_2S .

При взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 малоактивных металлов выделяется SO_2 , а с активными металлами образуется смесь SO_2 , S и H_2S , причем, чем сильнее нагревание и чем выше степень измельчения металла, тем больше образуется H_2S , т.е. происходит наиболее глубокое восстановление серной кислоты:



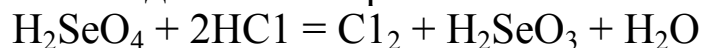
Неметаллы с серной кислотой реагируют по следующей схеме:



Концентрированная серная кислота способна растворять триоксид серы. Растворы SO_3 в H_2SO_4 называются олеумом. Олеум – смесь кислот H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ – густая маслянистая жидкость. Состав олеума может быть различным, например $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$. При $x = 1$ образуется пироксерная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) – бесцветное вещество ($t_{\text{пл}} = 35^\circ\text{C}$). При растворении $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ в воде вновь образуется серная кислота.

Олеум обладает очень сильными окислительными свойствами.

Селеновая кислота H_2SeO_4 в химическом отношении очень похожа на серную кислоту, но концентрированная H_2SeO_4 проявляет более сильно выраженные окислительные свойства. Так, смесь соляной и селеновой кислот способна растворять золото и платину вследствие выделения хлора:

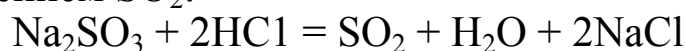


В этом случае H_2SeO_4 похожа на азотную кислоту, образующую с HCl царскую водку.

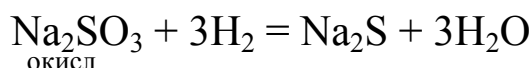
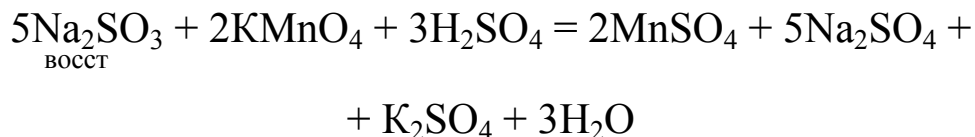
Теллуровая кислота H_6TeO_6 – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Теллуровая кислота очень слабая, окислительные свойства проявляет в меньшей степени, чем H_2SO_4 .

§ 3.8. Соли

Сульфиты – соли сернистой кислоты. Сульфиты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. В кислой среде они разлагаются с выделением SO_2 :

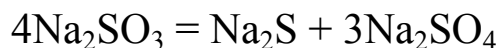


В химических реакциях сульфиты выступают как восстановители, так и окислители:



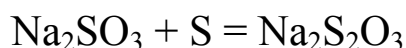
Окислительные свойства сульфитов проявляются слабее, чем восстановительные.

При нагревании сульфиты разлагаются на сульфаты и сульфиды:



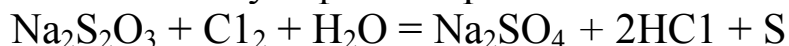
Селениты (например, Na_2SeO_3) и теллуриты (Na_2TeO_3) по своему характеру сходны с сульфитами.

Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образуется при кипячении раствора Na_2SO_3 с серой – образуется соль, не существующая в свободном виде серноватистой или тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



В молекуле $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ атомы серы имеют разные степени окисления: один атом – $6+$, а второй атом $2-$.

Из-за наличия S^{2-} тиосульфат – хороший восстановитель:



Кристаллогидрат тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – гипосульфит – применяется для фиксирования проявленных пленок и бумаг, так как обладает свойством растворять хлористое и бромистое серебро:



Сульфаты. Так как серная кислота двухосновная, существует два ряда сульфатов – нормальные и кислые (гидросульфаты). Большинство сульфатов хорошо растворяется в воде, нерастворимы BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 , мало растворим CaSO_4 .

Сульфаты щелочных металлов в безводном состоянии плавятся при высоких температурах без разложения. Разложение сульфатов щелочноземельных металлов происходит при красно-белом калении, а тяжелых металлов – при более низких температурах.

Все растворимые сульфаты образуют кристаллогидраты.

Сульфат натрия Na_2SO_4 . Его кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемый глауберовой солью, используется как лекарственное средство. Безводный Na_2SO_4 применяется при получении соды сульфатным способом и при изготовлении стекла.

Сульфат магния MgSO_4 – кристаллизуется из растворов в виде гидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Известен как слабительное вещество под названием «горькая соль». Содержится в морской воде.

Сульфат кальция CaSO_4 . Встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до $150 - 170^\circ\text{C}$ гипс теряет $\frac{3}{4}$ содержащейся в нем воды и переходит в так называемый жженный гипс, или алебастр ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

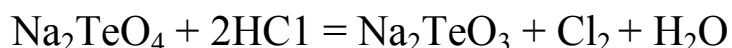
Кристаллогидраты сульфатов меди, железа, цинка и некоторых других металлов называются *купоросами*: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – медный купорос (кристаллы синего цвета); $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – железный купорос (светло-зеленые кристаллы).

Квасцы. Если к раствору сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ прибавить раствор сульфата калия K_2SO_4 и оставить жидкость кристаллизоваться, то выделяются красивые бесцветные кристаллы двойной соли $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – алюмокалиевые квасцы.

Квасцы – двойные сульфаты одного одновалентного металла и одного трехвалентного металла: $Me^+Me^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. К трехвалентным металлам, образующим квасцы, относятся Al, Cr, Fe, Mn, Tl, V (за исключением Bi и лантаноидов), а к одновалентным – Na, K, Rb, Cs, NH_4^+ (за исключением Cu, Ag, Hg и Li).

Двойные соли могут существовать только в твердом виде. При растворении квасцов в воде получается раствор, содержащий ионы Me^+ , Me^{3+} и SO_4^{2-} .

Селенаты и теллулаты. Селенаты – соли селеновой кислоты, по своим свойствам похожи на сульфаты. Теллулаты – соли теллуровой кислоты – отличаются от сульфатов: они проявляют сильные окислительные свойства:



§ 3.9. Применение простых веществ и их соединений

Сера необходима в химической промышленности для вулканизации каучука, в производстве серной кислоты, сероводорода, сероуглерода, органических красителей и ряда других соединений. Каучук с большим содержанием серы (эбонит) – хороший электроизолятор. Сера используется в спичечном производстве и пиротехнике, в приготовлении черного пороха, взрывчатых веществ, в сельском хозяйстве – для борьбы с вредителями, а в фармацевтической промышленности – для производства различных лекарственных препаратов.

SO_2 в больших количествах расходуется в производстве серной кислоты и для отбеливания бумаги.

H_2S служит в качестве реактива для обнаружения различных металлов.

Из кислот наибольшее применение имеет H_2SO_4 , которая используется в производстве минеральных удобрений и взрывчатых веществ, красителей, кислот, солей и многих органических веществ, а также для очистки нефтепродуктов, жиров и масел.

В текстильной промышленности как «антихлор» после отбеливания тканей, а также в фотографии применяется $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ – в производстве целлюлозы из древесины; NaHSO_3 – для удаления остатков хлора после отбеливания тканей; алебастр $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – в строительстве в качестве вяжущего материала, а также для изготовления различных отливочных форм; медный купорос – для электролитического покрытия медью других металлов, для протравки семян перед посевом; квасцы – в красильном деле и кожевенной промышленности.

Сульфиды молибдена, титана, тория обладают хорошими антифрикционными свойствами и применяются в подшипниковых материалах, а также как смазки.

Сульфиды цинка, кадмия, ртути и некоторых других элементов, имеющие полупроводниковые свойства, могут использоваться в полупроводниковой технике.

Селен применяется в полупроводниковой технике для изготовления фотоэлементов, в сигнальных и оптических приборах и выпрямителях, отличающихся высокой стабильностью. Небольшие добавки селена вводятся в состав специальных сталей для получения мелкозернистой структуры. Добавки селена и теллура улучшают механические и антикоррозионные свойства свинца, используемого в кабельной и химической промышленности, добавки теллура к оловянистым баббитам и другим сплавам повышают их твердость и коррозионную устойчивость; добавление теллура в сплавы повышает электросопротивление.

Сплавы, содержащие селениды и теллуриды свинца, сурьмы, висмута и олова, обладают хорошими термоэлектрическими характеристиками и применяются в термоэлектродвигателях и холодильных установках.

Высокая фоточувствительность селенидов и теллуридов свинца в инфракрасной области спектра позволяет использовать их для обнаружения предметов в темноте, автоматического управления самолетами и ракетами.

Крупным потребителем селена и теллура является резиновая промышленность. При небольшой добавке к каучуку этих элементов (0,1 – 2,0 %) резко увеличивается сопротивление резины к окислению и стиранию, а также повышается ее эластичность.

Вопросы для самоконтроля

1. Постройте схему молекулярных орбиталей кислорода по методу молекулярных орбиталей и охарактеризуйте особенности молекулярного кислорода.

2. Особенности взаимодействия кислорода со щелочными металлами. Дайте характеристику пероксидов, надпероксидов и озонидов.

3. Дайте сравнительные характеристики физических свойств р-элементов VI группы.

4. Как образуются оксиды? Какими свойствами они обладают?

5. Как получают пероксид водорода? Какими свойствами он обладает?

6. Какими свойствами обладают сульфиды?

7. Как получают кислородосодержащие соединения серы, селена и теллура?

8. Дайте характеристику оксидов серы, селена и теллура.

9. Охарактеризуйте получение и свойства сернистой и серной кислот.

10. Каковы особенности селеновой и теллуровой кислот?

11. Дайте характеристику кислородосодержащих солей серы, селена и теллура.

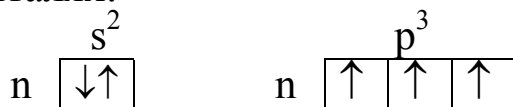
12. Каковы области применения р-элементов VI группы и их соединений?

Глава 4. Р-ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

§ 4.1. Общая характеристика

В V группе периодической системы находятся пять р-элементов: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

В атомах этих элементов по пять электронов на последнем электронном уровне, два занимают s-орбиталь, а остальные три – по одному на p-орбиталях:



На предпоследнем уровне у азота два электрона, у фосфора – восемь, у мышьяка, сурьмы, висмута – по 18 электронов. Три внешних неспаренных р-электрона определяют степень окисления 3+. Наряду с этим элементы проявляют максимальную степень окисления 5+ при возбуждении парных s-электронов и переходе одного из них на d-подуровень внешнего слоя.

Для рассматриваемых элементов имеют место следующие степени окисления: 3–, 0, 1+, 2+, 3+, 4+, 5+. Однако наиболее характерные 3–, 3+ и 5+. Отрицательная степень окисления 3– проявляется в соединениях этих элементов с активными металлами, например Mg_3N_2 , Na_3Bi , Mg_3Bi_2 . В направлении $N \rightarrow P \rightarrow As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ уменьшаются неметаллические свойства элементов и возрастают металлические и восстановительные свойства. Физические константы этих элементов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойство	Элемент				
	$^{14,0067}_{7}N$	$^{30,973}_{33}P$	$^{74,92}_{33}As$	$^{121,75}_{51}Sb$	$^{208,98}_{83}Bi$
Радиус атома, Å	0,71	1,10	1,21	1,43	1,82
Энергия ионизации, эВ	14,54	10,48	9,81	8,64	7,29
Стандартный электродный потенциал, В	–	–	+0,30	+0,21	+0,32
Электроотрицательность (Li = 1)	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Плотность, г/см ³	–	1,82	5,72	6,69	9,08
t _{пл} , °С	–209,86	44,1	615*	630,5	271,3
t _{кип} , °С	–195,8	280	–	1635	1560
Твердость (алмаз = 10)	–	–	3,4	3,3	2,5
Электропроводность (Ag = 100)	–	–	4,19	3,76	1,37

*При 615 °С As возгоняется, не плавясь.

§ 4.2. Нахождение в природе и способы получения

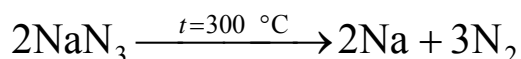
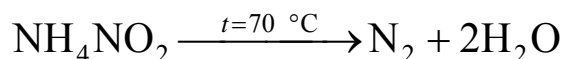
Азот и фосфор – довольно распространенные элементы. В гораздо меньших количествах встречаются мышьяк, сурьма и висмут.

Азот в свободном состоянии входит в состав воздуха. В связанном состоянии в природе азот встречается в виде чилийской NaNO_3 и индийской KNO_3 селитр и входит в состав всех белковых веществ растительного и животного происхождения.

Фосфор в природе находится в виде солей фосфорной кислоты – фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{F}, \text{Cl})$. В виде различных соединений он входит в состав живых организмов, например, у взрослого человека скелет содержит около 600 г, мышечная ткань – 56 г, нервы и мозг – 5 г фосфора.

Основные минералы мышьяка, сурьмы и висмута – аурипигмент As_3S_3 , реальгар As_4S_4 , мышьяковый колчедан $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$, сурьмяный блеск Sb_2S_3 , висмутовый блеск Bi_2S_3 .

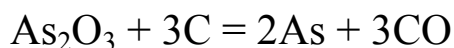
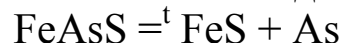
Азот в промышленных условиях получают из воздуха сжижением его при очень высоком давлении и низкой температуре с последующей фракционированной перегонкой, в лаборатории же чаще всего – разложением его соединений при нагревании:



Фосфор выделяется при прокаливании в электрической печи смеси фосфата с песком и углем при 1300 – 1450 °С:

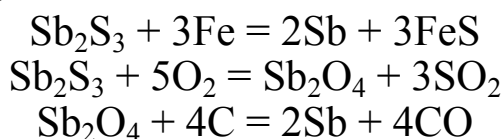


Мышьяк получают термическим разложением мышьякового пирита FeAsS или восстановлением оксида мышьяка (III) углем:

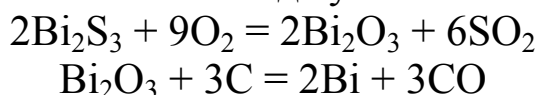


Мышьяк возгоняется и осаждается на холодных стенках аппаратов.

Сурьма извлекается из сульфидов сплавлением их с металлическим железом или обжигом сульфидов с последующим восстановлением углем:



Висмут можно получить обжигом сульфидов с последующим восстановлением оксида углем:

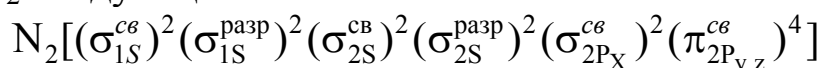


§ 4.3. Физические свойства

Азот при обычных условиях – газ без цвета и запаха, мало растворимый в воде (в 1 л воды при 0 °С растворяется 23 мл азота) и химически весьма инертный, не поддерживает горения. В молекуле N₂ атомы объединены тройной связью: одной σ-связью и двумя π-связями. Для их разрыва необходимо затратить большое количество энергии:



Прочность молекулы N₂ легко объясняется распределением электронов по молекулярным орбиталям. Электронная формула молекулы N₂ следующая:



Как видно из формулы, число электронов на связывающих орбиталях значительно превышает число электронов на разрыхляющих. Кратность связи равна трем. Это обуславливает большую прочность молекулы N₂.

Элементарный фосфор существует в нескольких аллотропических формах: белый, красный, фиолетовый и черный фосфор. Устойчивость модификаций фосфора возрастает в ряду от белого к черному.

Белый фосфор (d = 1,82) – мягкое, воскообразное прозрачное вещество, плавится при 44,1 °С, кипит при 281 °С, мало растворим в воде (хорошо растворим в сероуглероде, аммиаке, эфире), очень ядовит. На воздухе быстро окисляется и светится в темноте. Воспламеняется при 40 – 45 °С. При хранении белый фосфор переходит в красный (особенно при нагревании) – в более стабильную полимерную модификацию.

Красный фосфор (d = 2,2) медленно окисляется на воздухе, в темноте не светится, не растворим в сероуглероде и органических растворителях, не ядовит, загорается лишь при температуре выше 400 °С.

Фиолетовый фосфор ($d = 2,35$) более устойчив по отношению к кислороду, чем красный; плавится при температуре около $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, не растворим в сероуглероде и не ядовит.

Черный фосфор ($d = 2,69$) по внешнему виду и строению похож на графит. Он не растворим в сероуглероде и органических растворителях, не ядовит, проявляет полупроводниковые свойства. Его можно получить из белого фосфора при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и высоком давлении.

Красный, фиолетовый и особенно черный фосфор – химически малоактивные вещества.

Мышьяк существует в следующих трех формах: обычный серый ($d = 5,7$) – наиболее устойчивая металлическая модификация; желтый ($d = 2,0$) – хорошо растворим в сероуглероде CS_2 , на воздухе легко окисляется; черный аморфный ($d = 4,7$) – на воздухе не окисляется.

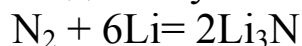
Сурьма имеет четыре формы: обычная серая; желтая – неметаллическая модификация, немного растворима в CS_2 ; черная ($d = 5,3$); «взрывчатая» сурьма ($d = 5,8$) – аморфная, напоминает графит.

Существует две разновидности висмута – обычная и «взрывчатая».

Мышьяк, сурьма и висмут в отличие от азота и фосфора (типичных неметаллов) в свободном состоянии представляют собой твердые вещества, похожие на металлы. Они характеризуются металлическим блеском, проводят электрический ток и тепло. Однако в отличие от типичных металлов они хрупки, а их электро- и теплопроводность очень низки.

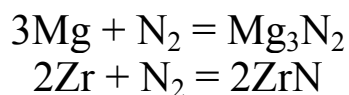
§ 4.4. Химические свойства

Азот – химически малоактивный элемент. В обычных условиях непосредственно взаимодействует только с литием:

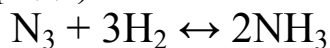


При активации молекул (нагреванием, действием катализатора, электроразряда или ионизирующих излучений) азот обычно выступает как окислитель:

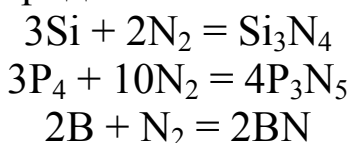
а) при сильном нагревании азот окисляет многие металлы с образованием нитридов:



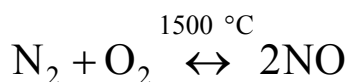
б) при высокой температуре, повышенном давлении и при участии катализаторов азот взаимодействует с водородом, образуя аммиак (нитрид водорода):



в) при высоких температурах азот ведет себя как окислитель также по отношению и к менее электроотрицательным неметаллам (Si, P, B), образуя нитриды этих элементов:



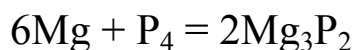
В нитридах степень окисления азота 3-. В качестве восстановителя азот обычно выступает при взаимодействии с фтором и кислородом:



С хлором, бромом, йодом азот непосредственно не реагирует, соединения NG_3 (Г – галоген) можно получить лишь косвенным путем.

Фосфор. Наиболее активна белая модификация фосфора. Фосфор проявляет восстановительные и окислительные свойства.

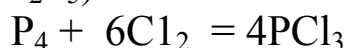
При нагревании фосфор окисляет почти все металлы, образуя фосфиды:



Как и нитриды, фосфиды – очень твердые термостойкие кристаллические вещества. Они проводят электрический ток и характеризуются высокими температурами плавления.

С водородом фосфор практически не взаимодействует. Фосфид водорода PH_3 (фосфин) получают косвенным путем.

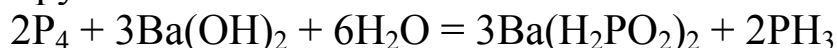
Фосфор окисляется кислородом, галогенами, серой и другими окислителями. При недостатке окислителя обычно образуются соединения со степенью окисления фосфора 3+ (P_2O_3 , PG_3 , P_2S_3 и т.д.), при избытке – соединения фосфора со степенью окисления 5+ (P_2O_5 , PG_5 , P_2S_5):



недостаток



При нагревании в воде и щелочных растворах фосфор диспропорционирует:



Фосфор при нагревании окисляется также концентрированной азотной кислотой:



Смеси фосфора с KMnO_4 , KClO_3 и другими окислителями взрываются при трении и ударе; они применяются в различных зажигательных составах.

Мышьяк, сурьма и висмут. По своим свойствам As, Sb и Bi напоминают фосфор. При обычных температурах они устойчивы на воздухе вследствие образования оксидной пленки.

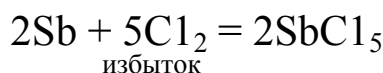
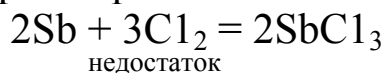
В ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ увеличиваются металлические свойства элементов. Типичные степени окисления этих элементов 3–, 3+, 5+. При образовании соединений со степенью окисления 3– элементы проявляют окислительные свойства, во всех других случаях – восстановительные, которые в ряду $\text{As} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi}$ возрастают.

При сплавлении As, Sb и Bi с некоторыми металлами образуются соответственно арсениды, антимониды и висмутиды, например:



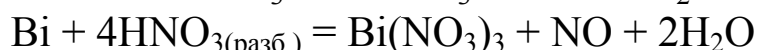
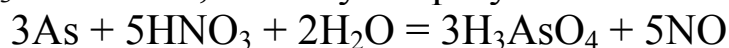
Арсин AsH_3 , стибин SbH_3 , и висмутин BiH_3 получают косвенно и являются газообразными продуктами. В ряду $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ устойчивость падает.

Мышьяк и сурьма окисляются галогенами при обычных температурах, а висмут – при нагревании:

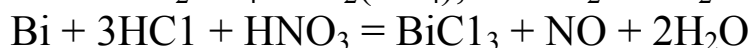


С кислородом, серой и другими окислителями As, Sb, Bi взаимодействуют при нагревании.

Так как мышьяк, сурьма и висмут в ряду напряжений стоят после водорода, то взаимодействуют только с кислотами-окислителями (HNO_3 , конц. H_2SO_4 , царской водкой), причем As и Sb образуют, главным образом, мышьяковую H_3AsO_4 и сурьмяную HSbO_3 кислоты, а висмут образует соли висмута:



В концентрированной HNO_3 висмут пассивируется. Он трудно растворяется в HCl , HBr и разбавленной H_2SO_4 ; с концентрированной H_2SO_4 и царской водкой взаимодействует:



§ 4.5. Характеристика важнейших соединений

Соединения с водородом

С водородом азот образует аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 и азотистоводородную кислоту HN_3 ; фосфор – фосфин PH_3 , дифосфин P_2H_4 ; мышьяк, сурьма и висмут – арсин AsH_3 , стибин SbH_3 и висмутин BiH_3 .

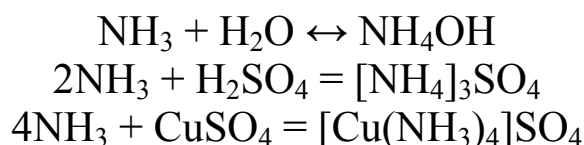
Устойчивость водородных соединений в ряду $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ резко падает (аммиак – довольно устойчивое соединение, а висмутин распадается в момент образования).

Все водородные соединения проявляют сильные восстановительные свойства. В промышленности наибольшее значение имеет аммиак.

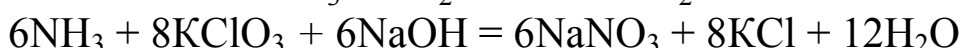
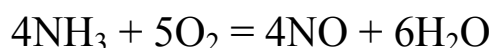
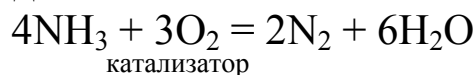
В обычных условиях аммиак – бесцветный газ с резким характерным запахом, хорошо растворим в воде, спирте, бензоле. Он легко сжижается при обычной температуре и давлении.

Аммиак – очень реакционноспособное соединение. Для него характерны следующие три типа реакций: присоединения (комплексобразования); окисления; замещения в нем водорода.

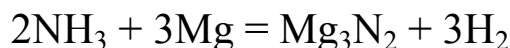
1. Реакции присоединения – комплексобразования протекают при взаимодействии аммиака с водой, кислотами и ионами ряда металлов:



2. Восстановительные свойства аммиака проявляются лишь при взаимодействии его с сильными окислителями: галогенами, кислородом и др. При этом азот аммиака окисляется до свободного азота, оксидов и даже солей азотной кислоты:



3. Реакции замещения водорода в аммиаке протекают при нагревании NH_3 с металлами; образующиеся соединения называются нитридами:



Водный раствор аммиака – нашатырный спирт (или аммиачная вода) – по составу отвечает одноводному гидрату $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Он проявляет слабощелочные свойства. Нашатырный спирт – прозрачная бесцветная жидкость с резким запахом аммиака. Промышленность выпускает водный аммиак с содержанием не менее 22 и 25 % NH_3 . Нашатырный спирт транспортируют и хранят в плотно закупоренной стеклянной посуде. Сейчас для этих целей начали использовать полиэтиленовые емкости.

Соединения с металлами и менее электроотрицательными неметаллами

Бинарные соединения азота с металлами и некоторыми (менее электроотрицательными) неметаллами – нитриды – можно рассматривать как производные аммиака.

По типу химической связи и по свойствам нитриды подразделяются на три типа: ионные, ковалентные и металлоподобные.

Ионные нитриды – соединения со щелочными и щелочноземельными металлами, т.е. s-элементами I и II групп (например, Li_3N , Na_3N , Mg_3N_2 и др.). Они химически довольно активны, легко окисляются. В водном растворе или при действии кислот разлагаются с выделением аммиака.

Ковалентные нитриды – соединения азота с р-элементами, например, BN, AlN, Si₃N₄. Это твердые, прочные, тугоплавкие, термостойкие (до 300 °С) и химически стойкие вещества, являются либо диэлектриками, либо полупроводниками.

Металлоподобные нитриды – соединения азота с d-элементами. Их химический состав не отвечает обычной степени окисления элементов в соединениях, например, TiN, Nb₂N, Mo₃N. Нитриды d-элементов обладают высокой твердостью, металлическим блеском и электронной проводимостью. Большинство из них химически и термически очень стойкие, не разрушаются водой, растворами кислот, расплавленными металлами, устойчивы против окисления на воздухе, что позволяет использовать их в качестве высокопрочных материалов. Весьма эффективны поверхностные покрытия из нитридов для защиты металлов и сплавов от атмосферной коррозии и повышения их прочности и износостойкости.

Фосфи́ды, арсениды, стибиды и висмутиды по своей природе близки к нитридам, многие из них обладают полупроводниковыми свойствами.

Оксиды

Азот образует с кислородом ряд бинарных соединений – оксидов. Известно пять основных оксидов азота: N₂O – оксид азота (I), NO – оксид азота (II), N₂O₃ – оксид азота (III), NO₂ – оксид азота (IV), N₂O₅ – оксид азота (V). Первые четыре оксида при обычных условиях – газообразные вещества, N₂O₅ – твердое вещество. Все оксиды азота, кроме N₂O, ядовиты; N₂O и NO – не-солеобразующие (безразличные) оксиды: при растворении в воде они не образуют кислот.

Оксиды азота (кроме NO) получают косвенно.

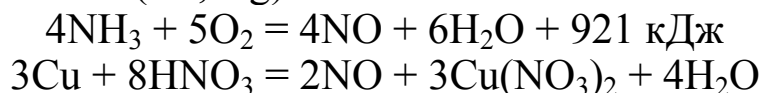
Оксид N₂O выделяется при разложении нитрата аммония:



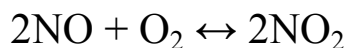
N₂O – бесцветный газ, не имеющий запаха, немного сладковатый на вкус, довольно хорошо растворим в воде, поддерживает горение. Вдыхание небольшого количества его вызывает своеобразное опьянение и ослабление болевых ощущений; в

смеси с кислородом (80 % N₂O + 20 % O₂) он иногда применяется для наркоза при легких операциях.

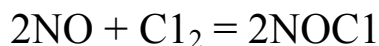
Моноксид азота NO наряду с реакцией прямого синтеза может быть получен окислением аммиака в присутствии катализатора или действием на разбавленную азотную кислоту малоактивными металлами (Cu, Hg):



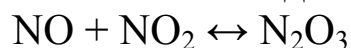
NO – бесцветный газ, мало растворим в воде, очень трудно сжижается, не поддерживает горение. Самое характерное свойство NO – сродство к электрону. Вследствие этого моноксид азота легко при обычной температуре окисляется кислородом воздуха до бурого NO₂:



Хлор, бром также легко окисляют NO в нитрогалогениды:

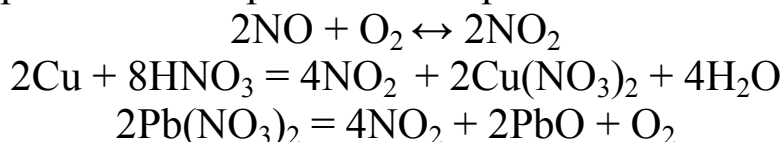


Оксид N₂O₃ может быть получен при атмосферном давлении и охлаждении до – 21 °С смеси монооксида и диоксида азота:



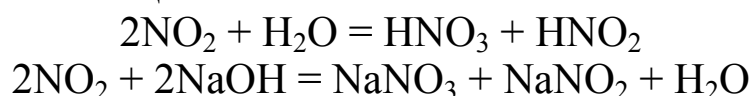
N₂O₃ – нестойкое, легко разлагающееся соединение, при низких температурах – жидкость темно-серого цвета с температурой кипения 3,5 °С и замерзания – 103 °С. При температуре около 0 °С N₂O₃ начинает разлагаться на NO и NO₂. При растворении N₂O₃ образуется азотистая кислота HNO₂, следовательно, N₂O₃ является ангидридом азотистой кислоты. В реакциях окисления-восстановления N₂O₃ может выступать как окислителем, так и восстановителем.

Диоксид азота NO₂ может быть получен окислением оксида азота (II) кислородом, действием концентрированной HNO₃ на металлы, нагреванием нитратов некоторых металлов:



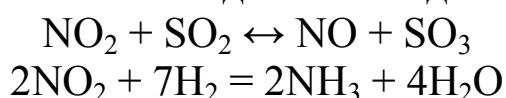
NO₂ – красно-бурый ядовитый газ, обладающий характерным запахом, легко сжижается в бурюю жидкость, при охлаждении до – 11,2 °С превращается в бесцветные кристаллы; при более низких температурах – в димер N₂O₄. Выше 140 °С начинается диссоциация NO₂ на NO и O₂.

NO₂ хорошо растворим в воде и щелочах. При растворении в воде NO₂ и его димера образуются азотная и азотистая кислоты, а при растворении в щелочах – соли этих кислот:

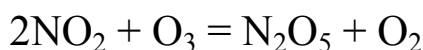


Следует помнить, что пары NO₂ довольно ядовиты. Вдыхание их вызывает сильное раздражение дыхательных путей и может привести к серьезному отравлению.

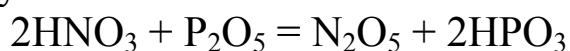
NO₂ и N₂O₄ – сильные окислители. Они способны окислять углерод, серу, диоксид серы, водород и некоторые металлы, сами при этом восстанавливаются до NO или даже до NH₃:



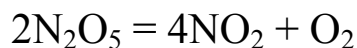
При действии на NO₂ и N₂O₄ более сильных окислителей они окисляются до N₂O₅:



Оксид азота (V) N₂O₅ – твердое кристаллическое вещество, возгоняющееся при 32,3 °С, может быть получен действием P₂O₅ на азотную кислоту:



N₂O₅ – сильный окислитель, так как легко распадается с выделением кислорода:



Многие органические вещества при соприкосновении с N₂O₅ воспламеняются.

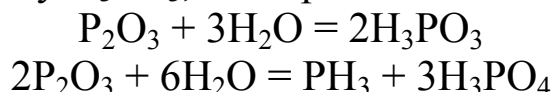
N₂O₅ – ангидрид азотной кислоты. Он легко растворяется в воде с образованием HNO₃:



Оксид фосфора P₂O₃ получается при медленном окислении фосфора или в случае, когда он сгорает при недостаточном доступе кислорода.

P₂O₃ – белое воскообразное кристаллическое, очень ядовитое вещество (температура плавления 23,8 °С, температура кипения 173,1 °С). При низких температурах P₂O₃ существует в виде димерных молекул P₄O₆. На воздухе при 70 °С P₂O₃ окисляется до P₂O₅.

P_2O_3 хорошо растворяется в воде: с холодной водой образует фосфористую кислоту H_3PO_3 , а с горячей водой – фосфин PH_3 :

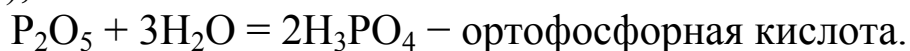


Оксид фосфора (V) P_2O_5 получается при сгорании фосфора в избытке воздуха или кислорода; это твердое порошкообразное вещество белого цвета, плавящееся при $565,6^\circ C$, известное в виде нескольких модификаций.

P_2O_5 хорошо растворяется в воде, в зависимости от температуры может присоединять одну, две и три молекулы воды, образуя три различные кислоты:



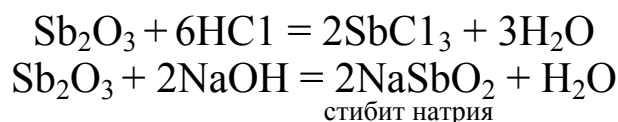
$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7$ – пиродифосфорная кислота (дифосфорная),



Оксид мышьяка As_2O_3 образуется при сгорании мышьяка на воздухе или при прокаливании мышьяковистых руд. As_2O_3 – белое кристаллическое вещество, плохо растворяющееся в воде.

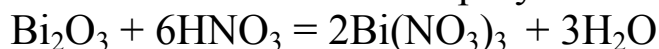
Оксид мышьяка As_2O_5 получают прокаливанием мышьяковой кислоты. Он представляет собой белую стекловидную массу.

Оксид сурьмы Sb_2O_3 образуется при сгорании сурьмы на воздухе. Это белый порошок, не растворимый в воде, проявляет амфотерные свойства (реагирует как с кислотами, так и со щелочами):



Оксид сурьмы Sb_2O_5 выделяется при нагревании $H[Sb(OH)_6]$ и представляет собой желтый порошок, мало растворимый в воде. Sb_2O_5 обладает главным образом кислотными свойствами; ему соответствуют три кислоты: H_3SbO_4 – ортосурьмяная, $HSbO_3$ – метасурьмяная и $H_4Sb_2O_7$ – пиросурьмяная (дисурьмяная).

Наиболее характерный оксид висмута Bi_2O_3 имеет основные свойства. При действии на него кислот образуются соли висмута:

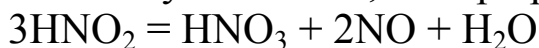


В ряду оксидов p-элементов V группы, например, $N_2O_3 \rightarrow P_2O_3 \rightarrow As_2O_3 \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow Bi_2O_3$ постепенно ослабляются ки-

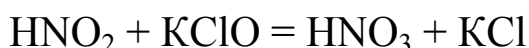
слотные и усиливаются основные свойства в связи с увеличением радиусов атомов и ионов.

Кислоты

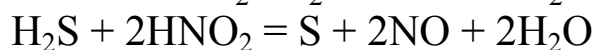
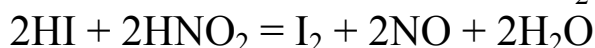
Азотистая кислота HNO_2 ($\text{H} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$) существует лишь в водном растворе, она малоустойчивая, быстро разлагается:



HNO_2 – слабая кислота ($K_d = 4,5 \cdot 10^{-4}$). При действии на нее сильных окислителей – восстановитель:



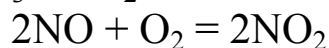
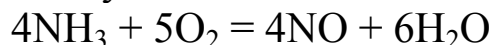
При действии сильных восстановителей HNO_2 – окислитель:



Азотная кислота HNO_3 – бесцветная жидкость ($d = 1,51 \text{ г/см}^3$), кипящая при $86 \text{ }^\circ\text{C}$, а при $-42 \text{ }^\circ\text{C}$ застывающая в прозрачную кристаллическую массу. На воздухе она, подобно концентрированной соляной кислоте, «дымит», так как пары ее образуют с влагой воздуха мелкие капельки тумана. С водой азотная кислота смешивается в любых отношениях. Широко используется 65 %-ная азотная кислота ($d = 1,50 \text{ г/см}^3$). Концентрированная азотная кислота, окрашенная растворенной в ней двуокисью азота в красно-бурый цвет, известна под названием дымящей азотной кислоты.

В промышленности получение азотной кислоты сводится к следующим процессам:

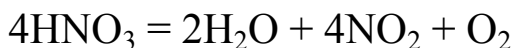
а) каталитическое (катализатор – платина) окисление аммиака до окиси азота с последующим окислением NO до NO_2 :



б) получение кислоты взаимодействием оксидов азота с водой в присутствии кислорода:



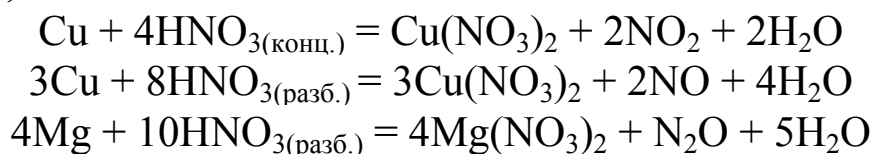
Азотная кислота – сильная кислота, однако она не отличается особенной химической прочностью: уже под влиянием света, а тем более при нагревании разлагается на воду, кислород и диоксид азота:



Чем выше температура и чем концентрированнее кислота, тем быстрее идет процесс разложения.

При любых концентрациях азотная кислота – сильный окислитель. Окислительные свойства азотной кислоты обуславливаются неустойчивостью молекул и присутствием в них азота в высшей степени окисления.

Степень ее восстановления зависит как от концентрации кислоты, так и от активности восстановителя. Чем более разбавлена кислота, тем сильнее она восстанавливается:



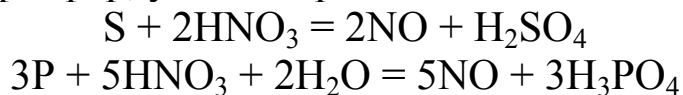
Если кислота очень разбавлена, то главным продуктом восстановления является аммиак, образующий с избытком кислоты аммонийную соль NH_4NO_3 :

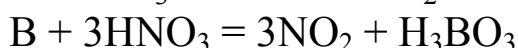


В азотной кислоте растворяются все металлы, за исключением платины Pt, родия Rh, иридия Ir, титана Ti, тантала Ta и золота Au. К действию холодной концентрированной азотной кислоты устойчивы железо Fe, хром Cr, кобальт Co, никель Ni, алюминий Al и некоторые специальные стали (например, хромо-никелевая сталь марки X18H9T, сплавы железа с кремнием и др.).

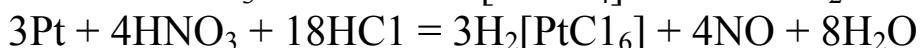
Как видно, в концентрированной холодной азотной кислоте не растворяются даже те металлы, которые легко растворяются в разбавленной HNO_3 . По-видимому, это происходит вследствие образования на их поверхности тонкой и прочной оксидной пленки, защищающей металл от дальнейшего действия кислоты. Такие металлы после обработки их концентрированной азотной кислотой становятся «пассивными», они утрачивают способность растворяться также и в разбавленных кислотах. Благодаря пассивации концентрированную азотную кислоту можно перевозить и хранить в цистернах и других емкостях из алюминия или легированной стали.

Концентрированная азотная кислота при нагревании легко окисляет серу, фосфор, уголь и органические соединения:

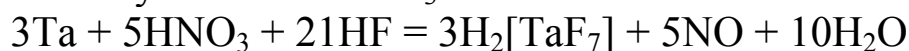




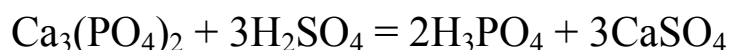
Смесь одного объема HNO_3 и трех объемов HCl называется царской водкой. Она растворяет платину, золото и другие неактивные металлы, переводя их в комплексные хлориды:



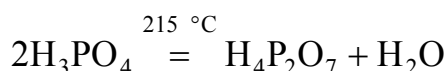
Для растворения некоторых неактивных металлов (ниобия, тантала) используют смесь $HNO_3 + HF$:



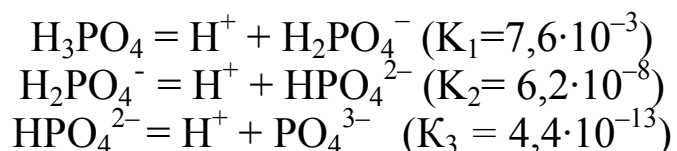
Фосфорная кислота H_3PO_4 получается двумя способами: растворением в воде P_2O_5 и действием серной кислоты на фосфат кальция:



Фосфорная кислота – белое кристаллическое вещество, плавящееся при $42,35^\circ C$. При нагревании H_3PO_4 до $215^\circ C$ происходит отщепление молекулы воды от двух молекул ортофосфорной кислоты и образование новой четырехосновной пиррофосфорной (дифосфорной) кислоты:



Фосфорная кислота хорошо растворима в воде, это кислота средней силы. В водном растворе H_3PO_4 диссоциирует на ионы ступенчато:



Как кислота трехосновная, H_3PO_4 образует три типа солей: кислые с двумя атомами водорода в кислотном остатке – так называемые первичные фосфаты (например, NaH_2PO_4), кислые с одним атомом водорода в кислотном остатке – вторичные фосфаты (Na_2HPO_4) и нормальные соли – третичные фосфаты (Na_3PO_4).

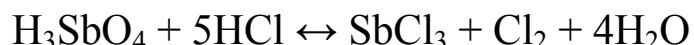
Мышьяковая кислота H_3AsO_4 – белое кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, по своим кислотным свойствам она относится к кислотам средней силы ($K_1 = 5,62 \cdot 10^{-2}$); в хими-

ческом отношении сходна с фосфорной кислотой, однако в отличие от нее проявляет окислительные свойства:



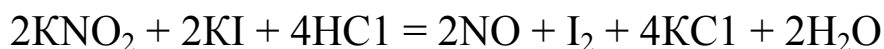
Как трехосновная кислота, H_3AsO_4 образует первичные, вторичные и третичные арсенаты, которые по свойствам похожи на соответствующие фосфаты.

Сурьмяная кислота H_3SbO_4 (ортосурьмяная кислота $\text{H}_3\text{SbO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – наиболее характерная из сурьмяных кислот. Она получена в свободном виде. H_3SbO_4 – кислота средней силы, проявляет окислительные свойства:

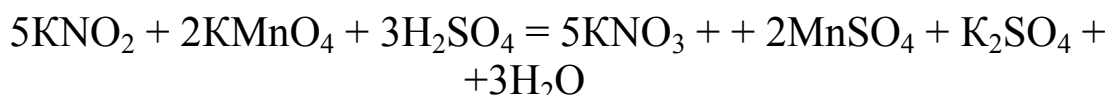


Соли

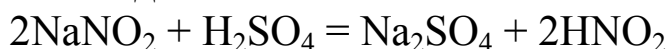
Нитриты – это соли азотистой кислоты, кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (за исключением серебряной соли), достаточно устойчивые. В технологии чаще всего используют нитриты щелочных металлов KNO_2 и NaNO_2 . Нитриты в кислотной среде – сильные окислители, восстанавливаются до оксида азота:



При действии более сильных окислителей, например KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нитриты как восстановители окисляются до нитратов:



При действии на раствор какого-нибудь нитрита разбавленной серной кислоты выделяется азотистая кислота:



Нитраты – соли азотной кислоты, обычно получают действием концентрированной азотной кислоты на соответствующие металлы или оксиды металлов:



Нитраты хорошо растворяются в воде. При нагревании нитраты большинства металлов распадаются на оксид металла, кислород и диоксид азота, а нитраты более активных металлов отщепляют только часть кислорода и переходят в нитриты:



Нитраты металлов, стоящих в ряду активности правее меди, распадаются с выделением свободного металла:



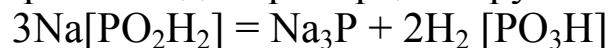
Легко отщепляя кислород, нитраты при высоких температурах являются энергичными окислителями. Водные растворы нитратов почти не проявляют окислительных свойств.

Наиболее важное значение имеют нитраты натрия, калия, аммония и кальция – селитры: NaNO_3 – натриевая селитра, KNO_3 – калийная селитра.

Гипофосфиты – соли фосфорноватистой кислоты $\text{H}[\text{PO}_2\text{H}_2]$, хорошо растворяются в воде. Их применяют в качестве восстановителей, например, при химическом никелировании:



Окислительные свойства гипофосфиты практически не проявляют, но при нагревании диспропорционируют:



Фосфиты – соли фосфористой кислоты H_3PO_3 . Растворимы в воде только фосфиты натрия, калия и кальция. Фосфиты обладают довольно сильными восстановительными свойствами, окислительные свойства у них выражены слабо.

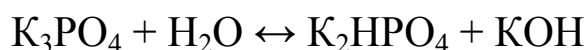
Фосфаты – соли ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Известны три типа фосфатов: нормальные средние, или третичные – Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; кислые вторичные, или гидрофосфаты – Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$; кислые первичные, или дигидрофосфаты – NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Первичные фосфаты растворимы в воде. Их растворы имеют слабовыраженные кислотные свойства:



Из вторичных фосфатов хорошо растворимы только соли щелочных металлов и аммония. В растворах они обладают слабощелочными свойствами.

Из третичных фосфатов растворимы в воде только фосфаты щелочных металлов (за исключением Li_3PO_4). Из-за гидролиза в растворах нормальных фосфатов сильно выражены щелочные свойства:



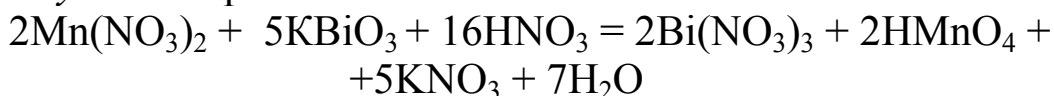
При прокаливании первичные фосфаты переходят в метафосфаты (NaPO_3), а вторичные – в пиррофосфаты ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

В отличие от гипофосфитов и фосфитов, фосфаты не проявляют восстановительных свойств, они могут быть только окислителями:



Арсенаты – соли мышьяковой кислоты – и стибаты – соли сурьмяной кислоты – по своим свойствам похожи на фосфаты.

Висмутаты проявляют сильные окислительные свойства:



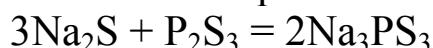
Арсенаты окислительные свойства проявляют лишь при взаимодействии с очень сильными восстановителями.

Практическое значение как инсектициды имеют Na_2AsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.

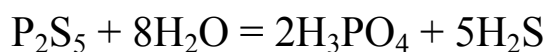
Сульфиды характерны для фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Сульфиды бывают двух типов: со степенью окисления 3+ (As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3) и 5+ (P_2S_5 , As_2S_5).

Сульфиды образуются взаимодействием элементов с серой при нагревании. В зависимости от состава исходной смеси и условий проведения реакции получают сульфиды с низшей или высшей степенью окисления элемента.

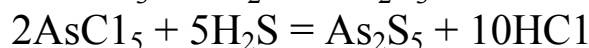
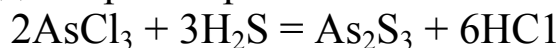
Сульфиды фосфора способны образовывать тиосоли:



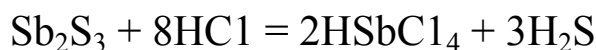
При действии воды на сульфиды происходит их гидролиз с выделением H_2S :



Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута можно получить действием сероводорода на растворимые соли этих элементов:



As_2S_3 – желтый, Sb_2S_3 – оранжевый, Bi_2S_3 – черно-бурый сульфиды, твердые, не растворимые в воде вещества. В отличие от As_2S_3 сульфиды Sb_2S_3 и Bi_2S_3 растворяются в концентрированной соляной кислоте:



Сульфиды As_2S_3 и Sb_2S_3 – преимущественно кислотные соединения. Они легко растворяются в присутствии основных сульфидов



и щелочами



Сульфид висмута Bi_2S_3 реагирует с основными сульфидами только при сплавлении.

Сульфиды As_2S_5 (желтый), Sb_2S_5 (оранжевый) с водой не взаимодействуют, являются кислотными соединениями, растворяются в присутствии основных сульфидов и при действии щелочей:



As_2S_5 растворим в концентрированной соляной кислоте.

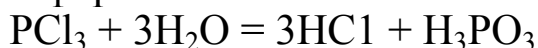
Галогениды

При замещении водорода в аммиаке хлором образуется хлорид азота NCl_3 – желтая маслянистая жидкость, взрывающаяся при нагревании или соприкосновении с органическими веществами:



Еще более взрывчатое соединение – йодид азота NI_3 .

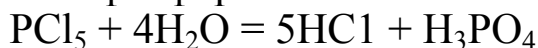
PCl_3 и PCl_5 – наиболее важные из галогенидов фосфора. PCl_3 – бесцветная жидкость с острым запахом, гидролизуется с образованием соляной и фосфористой кислот:



PCl_5 – твердое кристаллическое вещество желтоватого цвета, легко разлагается:

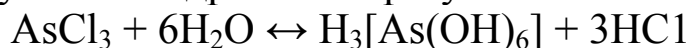


PCl_5 во влажном воздухе «дымит», подвергаясь гидролизу с образованием соляной и фосфорной кислот:

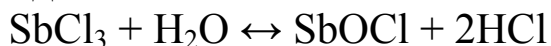


Галоидные соединения фосфора используются в органическом синтезе, а также для получения HBr и HI .

AsCl_3 , SbCl_3 и BiCl_3 – примеры галогенидов со степенью окисления элемента 3+. AsCl_3 – жидкость, проявляет кислотные свойства. В результате гидролиза образует кислоты



SbCl_3 и BiCl_3 – легкоплавкие твердые вещества, с водой образуют оксигалогениды:



§ 4.6. Применение элементов и их соединений

Азот в больших количествах используется в производстве аммиака и азотной кислоты. Свободный азот инертен, в нем перекачивают легковоспламеняющиеся жидкости, обрабатывают и сушат легковоспламеняющиеся на воздухе вещества. Баллоны электроламп, радиоламп наполнены азотом. Жидкий азот необходим как инертный хладоагент при хранении легкоиспаряющихся жидкостей, в том числе и жидкого фтора; для охлаждения скоропортящихся продуктов при перевозках, в научных экспериментах для создания низких температур.

Аммиак используется в производстве азотной кислоты, азотных удобрений и соды, для приготовления искусственного льда и в качестве хладоагента в бытовых холодильниках.

Нашатырный спирт (водный раствор аммиака) при высоких концентрациях снимает краску, особенно если изделие окрашено кислотными красителями. Поэтому им удаляют первоначальную окраску с шерстяных и полушерстяных тканей.

Слабыми растворами нашатырного спирта стирается шерсть, отбеливается белье, удаляются старая масляная краска, лаки, нежировые пятна, пятна от смолы, молока, кофе, плесени; он необходим для мытья крашеных полов, окон, раковин, фаянсовой посуды, для удобрения почвы, приготовления казеинового клея, эмульсий, промывки закопченных мест. Нашатырный спирт рекомендуется иметь в домашней аптечке как средство при обмороках, угаре и т. д.

Азотная кислота используется в производстве азотных удобрений, синтетических органических красителей, лаков, искусственных волокон, пластмасс, киноплёнок, бездымного пороха, взрывчатых веществ, в металлургической промышленности; в качестве окислителя в жидких ракетных топливах.

N_2O_5 – сильное водоотнимающее средство.

Большинство солей азотной кислоты – это удобрения для сельского хозяйства. Нитраты (NaNO_3 , NH_4NO_3 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др.) широко используются в порохах и пиротехнических (осветительных и зажигательных) составах, NH_4NO_3 представляет интерес как довольно эффективный окислитель в твердых ракетных топливах, в смеси с синтетическими смолами и каучуками в качестве горючих и связующих, а также в смеси с такими горючими веществами, как бериллий, бор, магний, алюминий, углеводороды. С различными горючими веществами нитрат аммония образует взрывчатые смеси – аммоналы. Нитриты KNO_2 и NaNO_2 применяются при окисдировании (воронении) стальных изделий и как ингибиторы коррозии металлов.

Ядовитый белый фосфор используется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями, в производстве ряда фармацевтических препаратов.

Красный фосфор применяется в спичечном производстве и в военном деле в качестве боевого дымообразующего вещества.

Оксид фосфора P_2O_5 – чрезвычайно гигроскопическое вещество, распространенное осушающее средство.

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2 и ее соли – гипофосфиты, например, NaH_2PO_2 – восстановители ряда химических реакций.

Фосфорная кислота и ее соли необходимы в производстве минеральных удобрений. Тринатрийфосфат Na_3PO_4 и гексаметафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_6$ являются хорошими умягчителями жесткой воды котельных установок. Пирофосфат натрия $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ используется в мыловарении, а $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ – в текстильной промышленности и строительной технике для придания изделиям и дереву огнестойчивости. С помощью H_3PO_4 снимают ржавчину со стали перед окрашиванием.

Фосфорная кислота и ее соли – это ингибиторы коррозии. Дигидрофосфаты марганца, цинка и железа используют для получения антикоррозионных фосфатных покрытий на металлах, электрохимической полировки и резки металлов. Фосфорная кислота в небольших количествах (2 %) и фосфаты – стабилизаторы, снижающие скорость разложения концентрированной перекиси водорода, используемой в ракетной технике.

Смеси фосфора с KMnO_4 , KClO_3 и другими окислителями взрываются при трении и ударе, поэтому они – основа различных зажигательных составов.

Полифосфаты применяются для изготовления ионообменных катионитов и как ингибиторы коррозии металлов в кислотных средах.

Фосфиды Mg_3P_2 , Zn_3P_2 и др. – части осветительных составов и средства для борьбы с вредителями сельского хозяйства. В последнее время фосфиды галлия и индия (GaP и InP) служат материалами для производства высокотемпературных выпрямителей и усилителей тока. Кроме того, InP , обладая высокой прозрачностью, используется для изготовления инфракрасных детекторов.

Мышьяк, сурьма и висмут как добавки повышают твердость (As , Sb) и понижают температуры плавления (Sb , Bi) свинцовых и оловянных сплавов. Например, добавка к свинцу 1 % мышьяка увеличивает его твердость. Из такого сплава изготавливается свинцовая дробь и шрапнель. Висмут входит в состав многих легкоплавких сплавов. Так, сплав Вуда (сплав Bi , Pb , Zn , Cu в весовом отношении 4:2:1:1) плавится при 60 °С, а сплав Розе (сплав Bi , Pb , Zn в весовом отношении 2:1:1) – при 94 °С. Эти сплавы используются для изготовления электропредохранителей, в автоматических противопожарных устройствах, в типографском производстве.

В последние годы сурьма высокой степени чистоты находит применение в полупроводниковой технике. Искусственный радиоактивный изотоп ^{124}Sb – источник нейтронов. Висмут – теплоноситель в энергетических ядерных реакторах.

Соединения мышьяка ядовиты и применяются в качестве ядохимикатов для борьбы с насекомыми и грызунами. As_2O_3 используется в производстве стекла. Sb_2S_3 входит в пиротехнические и капсульные составы, Sb_2S_5 легко отщепляет серу при нагревании, поэтому находит применение при вулканизации каучука (для получения красной резины). Сульфиды мышьяка, сурьмы и висмута имеют значение в качественном анализе, они необходимы в производстве красок.

Арсениды GaAs и InAs , а также стибид индия InSb – полупроводниковые материалы. GaAs используется в солнечных ба-

тарях и лазерах, а InSb – в приемниках инфракрасного излучения и измерения магнитных полей.

Вопросы для самоконтроля

1. Постройте энергетическую схему молекулы азота по методу молекулярных орбиталей и объясните особенности молекулярного азота.

2. Объясните, почему азот как элемент пятой группы не может иметь высшей валентности – V?

3. Какие наиболее типичные степени окисления у азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута?

4. В каком виде встречаются в природе р-элементы V группы? Каковы способы их получения?

5. Дайте характеристику физических свойств р-элементов V группы.

6. Опишите взаимодействие р-элементов V группы с простыми веществами.

7. Опишите реакции р-элементов V группы с кислотами, гидроксидами и солями.

8. Дайте характеристику оксидов азота, фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута.

9. Опишите кислородосодержащие кислоты р-элементов, их активность, устойчивость и химическую специфику.

10. Особенность нитритов и нитратов: их окислительные свойства.

11. Фосфаты: их свойства, применение.

12. Дайте характеристику основных соединений мышьяка, сурьмы и висмута.

Глава 5. P-ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

§ 5.1. Общая характеристика

К р-элементам IV группы относятся углерод, кремний, германий, олово и свинец, образующие главную подгруппу IV группы Периодической системы Д.И. Менделеева.

С увеличением порядкового номера этих элементов проявляется общая тенденция изменения их свойств, сопровождающаяся плавным усилением металлических свойств от электроотрицательного элемента – углерода – к электроположительному элементу – свинцу (табл. 4). Углерод и кремний – типичные неметаллы; германий, олово и свинец имеют явно выраженные свойства металлов.

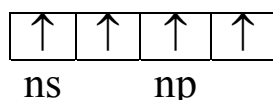
Таблица 4

Свойство	Элемент				
	${}_{6}^{12,011}\text{C}$	${}_{14}^{28,086}\text{Si}$	${}_{32}^{72,60}\text{Ge}$	${}_{50}^{118,69}\text{Sn}$	${}_{82}^{207,9}\text{Pb}$
Радиус атома, Å	0,77	1,175	1,39	1,58	1,46
Радиус иона, Э^{2+}	–	–	0,65	1,02	1,26
Э^{4+}	0,2	0,39	0,44	0,74	0,84
Энергия ионизации $\text{Э}^{\circ} - \bar{\text{e}} \rightarrow \text{Э}^{+}$, эВ	11,26	8,15	7,88	7,34	7,41
Электроотрицательность (Li = 1)	2,5	1,8	1,7	1,7	1,6
$t_{\text{пл}}$, °C	3600 (возгонка)	1413	937	239	327
$t_{\text{кип}}$, °C	–	2600	2700	2270	1750
Плотность, г/см^3	3,5 (алмаз) 2,2 (графит)	2,33	5,32	7,3	11,34
Твердость (алмаз = 10)	1,0 (графит)	7	6	1,8	1,5
Электропроводность (Ag = 100 %)	0,11 (графит)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	12,5	7,8
Удельная теплоемкость	0,16	0,17	0,07	0,05	0,03
Стандартный электродный потенциал, В	–	–	Ge/Ge^{4+} = +0,05	Sn/Sn^{+2} = –0,14	Pb/Pb^{2+} = –0,13

Атомы р-элементов IV группы на внешнем энергетическом уровне имеют четыре электрона. Они располагаются на подуровнях ns и np .

Ковалентность этих элементов в нормальном состоянии равна двум, в возбужденном состоянии ns^1np^3 получают четыре неспаренных электрона, которые определяют ковалентность, равную четырем.

Валентные электроны при возбуждении располагаются в энергетических ячейках так:



Свойства р-элементов IV группы логически следуют из их положения в Периодической системе Д.И. Менделеева. Например, углерод и кремний удалены на четыре места как от предшествующего, так и от последующего инертного газа. Следовательно, они имеют возможность перейти в состояние, подобное инертному газу, либо отдав четыре электрона с внешнего энергетического уровня, либо присоединив четыре электрона. Поэтому характерные степени окисления для углерода и кремния в соединениях ($4-$, $4+$ и $2+$).

Способность присоединять электроны по ряду $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ уменьшается, так как радиусы атомов увеличиваются от C ($0,77 \text{ \AA}$) к Pb ($1,46 \text{ \AA}$), поэтому устойчивость соединений со степенью окисления ($4-$) уменьшается. Так, известно, что углерод образует огромное количество углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 и т.д.), связь в этих соединениях ковалентная слабо полярная, все эти вещества устойчивы*.

Соединения кремния с водородом – силаны (от SiH_4 до Si_6H_{14}) – неустойчивы (самовоспламеняются на воздухе); соединения германия и олова с водородом – гидриды GeH_4 , SnH_4 – еще менее устойчивы.

Существование гидрида свинца PbH_4 доказано косвенным путем; предполагают, что он может образоваться при электролизе на свинцовом катоде в условиях больших плотностей тока.

* Изучением свойств углеводородов и их производных занимается органическая химия.

Для углерода, имеющего небольшие размеры атомов, характерно образование σ - и π -связей в соединениях. При возбуждении атома углерода происходит гибридизация s - и p -орбиталей и, помимо повышения прочности связи, четыре валентности углерода становятся равноценны и направлены по углам правильного тетраэдра.

Способность к гибридизации s - и p -орбиталей по ряду C, Si, Ge, Sn, Pb падает, так как с увеличением размеров атома усиливается различие в энергии связи s - и p -электронов внешнего энергетического уровня. Соответственно, убывает устойчивость соединений этих элементов со степенью окисления 4+, и растет устойчивость соединений со степенью окисления 2+.

Для p -элементов IV группы характерно образование цепей из атомов. В целом склонность к образованию цепей из атомов уменьшается по ряду C, Si, Ge, Sn, Pb. Это можно частично объяснить уменьшением прочности связи: C — C (347 кДж/моль), Si — Si (175 кДж/моль), Ge — Ge (167 кДж/моль); Sn — Sn (155 кДж/моль).

§ 5.2. Нахождение в природе и способы получения

Содержание углерода в земной коре невелико. Встречается углерод в минералах в форме карбонатов – производных угольной кислоты. Важнейшие из карбонатов – сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, известковый шпат (известняк, мрамор, мел) CaCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.

В воздухе углерод содержится в незначительном количестве в форме диоксида углерода CO_2 , который поглощается зелеными растениями. CO_2 атмосферы содержит радиоактивный углерод $^{14}_6\text{C}$, который постоянно образуется в результате ядерной реакции.

В качестве продуктов разложения древних формаций в природе встречаются угли, главная составная часть которых – углерод. Нефть, азокерит, асфальт – тоже углеродные соединения, которые возникли в результате разложения живых организмов. Ископаемая смола – янтарь – соединение углерода состава $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{O}_4$.

В свободном состоянии углерод встречается в природе в виде алмаза и графита. Алмазы находятся в наносных породах, об-

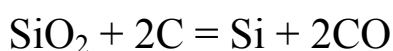
разовавшихся в результате выветривания, разрушения и действия атмосферных осадков; графит, в отличие от редко встречающегося алмаза, находится в виде мощных залежей.

Известны изотопы углерода $^{12}_6\text{C}$ (98,9 %), $^{13}_6\text{C}$ (1,1 %).

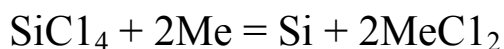
Угли черные и коричневые – продукты разложения органических веществ, богатых углеродом – можно получить искусственно нагреванием растений без доступа воздуха.

Кремний – второй по распространенности элемент в природе после кислорода, встречается в виде диоксида кремния и производных кремниевой кислоты – силикатов. В форме кварца SiO_2 образует постоянную составную часть гранита и других горных пород.

Получение кремния в промышленности основано на восстановлении кремнезема коксом в электрических печах в присутствии железа:



Технический кремний содержит 5 % примеси. Кремний высокой чистоты получают взаимодействием раствора хлорида кремния SiCl_4 с металлом:



В качестве металла используют хорошо очищенный цинк: он не образует силицидов (соединений кремния с металлами), не реагирует с кварцем, почти отсутствует взаимная растворимость цинка с кремнием в твердом состоянии.

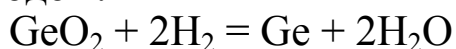
Германий – рассеянный элемент, встречается только в виде соединений в различных минералах. Таких минералов мало, и они содержат очень мало германия, основные – германит $\text{GeS}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ и аргиродит $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}$.

Олово – довольно редкий металл. В природе олово встречается в свободном состоянии, в виде диоксида и полиметаллических сульфидов, в малых количествах – в виде белого серебристого кристалла, содержащего платину, осмий, иридий, или в виде желтоватых кристаллов, когда имеются примеси золота и меди. Наиболее важные минералы олова – касситерит SnO_2 – основной минерал, из которого получают олово в промышленности, станнин (оловянный пирит) – $\text{SnS}_2 - \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_3$.

Свинец в земной коре встречается тоже редко и в небольших количествах, в основном в виде соединений в полиметалличе-

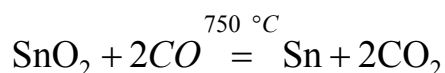
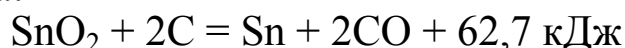
ских рудах. Наиболее важные минералы: свинцовый блеск PbS, церуссит PbCO₃.

Германий получают при восстановлении диоксида германия ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) водородом:

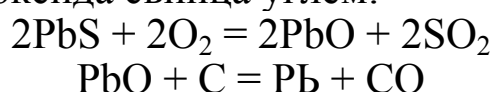


В полупроводниковой технике – основном потребителе германия – используется германий высокой степени чистоты с содержанием примесей $10^{-7}\%$. Такая чистота достигается выращиванием монокристаллов германия в глубоком вакууме или атмосфере инертного газа. Кроме этого, очистку металла производят методом зонной плавки.

Олово получают восстановлением диоксида олова углем или оксидом углерода:



Для получения свинца используют свинцовый блеск PbS, который подвергают прокаливанию при $t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующему восстановлению оксида свинца углем:



§ 5.3. Физические и химические свойства. Характеристика соединений. Применение

Углерод. Два аллотропических вида углерода – алмаз и графит – резко отличаются друг от друга по физическим свойствам.

В кристаллической решетке алмаза каждый атом углерода находится на одинаковом расстоянии ($1,54\text{ \AA}$) от четырех других атомов и соединен с ними ковалентными связями (4 σ -связи). Прочные ковалентные σ -связи между всеми атомами углерода определяют твердость и тугоплавкость алмаза ($t_{\text{пл}} = 3600\text{ }^{\circ}\text{C}$). В совершенно чистом состоянии это бесцветные, абсолютно прозрачные, сильно преломляющие свет, блестящие кристаллы. Алмаз химически инертен и лишь при температуре выше $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ сгорает в атмосфере кислорода и фтора с образованием CO_2 и CF_4 .

Шлифованные алмазы без примесей и трещин – бриллианты – широко используются в ювелирном деле. Алмазы более низкого качества применяются для изготовления буров, сверл, шлифовальных кругов.

Технические алмазы получают искусственно – нагреванием графита при температуре выше 2000 °С и высоком давлении. Этот процесс основан на том, что переход графита в алмаз обратим.

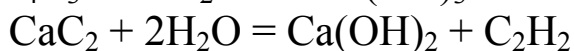
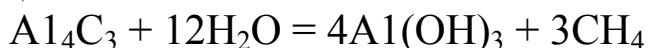
Поскольку плотность алмаза больше плотности графита, то при повышении давления объем системы уменьшается и равновесие смещается вправо. Эти процессы проводят в присутствии катализаторов.

В кристаллической решетке графита каждый атом углерода находится на одинаковом расстоянии (1,34 Å) только от трех соседних атомов углерода, которые вместе с ним располагаются в одной плоскости. Эти атомы связаны друг с другом ковалентной связью (3 σ -связи). Совокупность атомов, расположенных в одной плоскости, образует правильный шестиугольник. Четвертый сосед атома углерода находится на расстоянии 3,45 Å в другой плоскости, и связь с ним не ковалентная, а металлическая. Итак, в кристаллической решетке графита отчетливо проявляются определенные, плотно заполненные атомами параллельные плоскости, которые удалены друг от друга на расстоянии 3,45 Å. Графит в отличие от алмаза – темно-серое непрозрачное вещество, очень мягкое, жирное на ощупь, обладает слабым металлическим блеском. Плотность графита 2,1 – 2,3 г/см³. В противоположность алмазу графит – хороший проводник тепла и электричества. Он малоактивен в химическом отношении, но легче, чем алмаз, поддается химическому взаимодействию.

Графит используют в качестве анодов в электролитных ваннах и, в частности, при получении алюминия. Из него готовят огнеупорные тигли. В графитовых лодочках осуществляют зонную плавку германия. В ядерной технике графит в виде блоков служит замедлителем нейтронов.

Углерод в присутствии сильных восстановителей-металлов выступает в роли окислителя: $C + 4\bar{e} \rightarrow C^{4+}$. Соединения углерода с металлами, а также неметаллами (бором, кремнием) назы-

ваются карбидами. Карбиды получают, главным образом, путем взаимодействия металлов и неметаллов или их оксидов с углем при высоких температурах. Это твердые вещества, не растворяющиеся без разложения ни в одном из известных растворителей. Карбиды делятся на следующие группы: солеобразные – подобно обычным солям могут быть представлены как производные метана Be_2C , Al_4C_3 или ацетилена CaC_2 , Si_2C_2 , Al_2C_6 . Это карбиды активных металлов, они реагируют с водой и разбавленными кислотами на холоде с выделением соответственно метана и ацетилена:

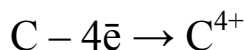


Металлоподобные – карбиды переходных металлов – d-элементов (TiC , ZrC , VC , W_2C , NbC и др.) нерастворимы в воде и обладают высокой тепло- и электропроводностью; очень твердые, жаропрочные (TiC и W_2C начинают окисляться при температурах выше 1100 и 1200 °С); тугоплавкие вещества ($t_{\text{пл}}$ карбида гафния равна 3890 °С). Для этих карбидов характерна высокая химическая прочность.

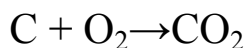
Карбиды с ковалентной связью – это карбиды неметаллов (SiC , B_4C и др.). SiC – твердое вещество, используется как полупроводник. Электропроводность карбида кремния сильно растет примерно до 600 °С, затем рост задерживается из-за падения подвижности носителей и даже уменьшается до появления собственной проводимости (в интервале температур 1400 – 1500 °С). Ширина запрещенной зоны карборунда 2,86 эВ. Из карбида кремния изготавливают нелинейные сопротивления – приборы, величина сопротивления которых зависит от приложенной к ним напряженности электрического поля.

Диоды и транзисторы из SiC могут работать при высокой температуре.

В присутствии сильных окислителей углерод выступает в роли восстановителя:



Так, с кислородом углерод образует оксид и диоксид. Реакция протекает в две стадии:





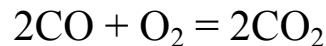
Вторая реакция обратима, образование CO возможно лишь при высокой температуре.

Оксид углерода – газ без цвета и запаха, малорастворимый в воде. Молекула CO содержит 14 электронов (6 электронов атома C и 8 электронов атома O), по этой характеристике молекула CO сходна с молекулой N₂ (7+7=14). Электронная формула молекулы CO похожа на электронную формулу N₂, т.е. $[(\sigma_{2s}^{\text{cb}})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x}^{\text{cb}})^2(\pi_{2p_{y,z}}^{\text{cb}})^4]$ кратность связи молекулы равна трем:

$$k = \frac{n_{\text{cb}} - n^*}{2} = \frac{6 - 0}{2} = 3, \text{ где } n - \text{ количество электронов. Поэтому}$$

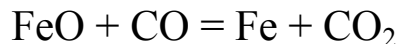
оксид углерода по свойствам похож на N₂ (низкие температуры плавления и кипения соответственно 240 и 191,5 °C, инертность в химическом отношении).

На воздухе оксид углерода горит с выделением большого количества тепла:



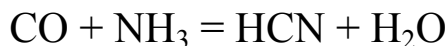
На этом основано применение его в смеси с другими газами в качестве газообразного топлива.

Восстановительные свойства оксида углерода используются в металлургии для получения металлов из их оксидов:



При повышенной температуре и давлении CO образует карбонилы металлов Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, которые нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. При нагревании они разлагаются на чистый металл и CO.

При нагревании оксида углерода с аммиаком в присутствии катализатора образуется цианистоводородная (синильная) кислота:



Синильная кислота – кислота слабая ($K_{\text{к}}=7 \cdot 10^{-10}$), поэтому соли ее подвергаются гидролизу. Комплексные цианиды (K[Ag(CN)₄]₂ и др.) используются в гальванотехнике для гальванических покрытий.

Диоксид углерода в промышленности получают обжигом известняка:

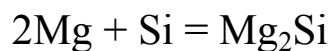


CO_2 – газ без цвета и запаха, хорошо растворимый в воде и легко сжижаемый. При сильном охлаждении жидкий диоксид углерода превращается в твердую снегообразную массу (сухой лед). Кристаллическая решетка твердого диоксида углерода – молекулярная.

CO_2 – типичный кислотный оксид, при растворении в воде дает угольную кислоту. H_2CO_3 – слабый электролит, образует два типа солей – карбонаты и гидрокарбонаты, которые сильно гидролизуются.

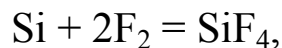
Кремний. Кристаллический кремний – темно-серое металло-видное хрупкое вещество. Кристаллическая решетка кремния имеет, как и алмаз, тетраэдрическую структуру с четырьмя ковалентными связями, поэтому кремний – твердое вещество с высокими температурами плавления и кипения ($t_{\text{пл}} = 1413 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$). Кристаллический кремний – полупроводник.

Аморфный кремний представляет собой легкие кристаллы той же структуры. Химическая активность его выше, чем у кристаллического кремния. По химическим свойствам кремний – неметалл. При низких температурах он инертен. В роли окислителя выступает только при взаимодействии с активными металлами ($\text{Si} + 4\bar{e} = \text{Si}^{4-}$). При этом образуются силициды – соединения с ионной связью:



При взаимодействии с d-элементами – переходными металлами – образуются, подобно карбидам d-элементов, силициды, связь в которых металлическая (Cr_2Si , MoSi_2 и др.). Они используются как высокотемпературные полупроводники.

При взаимодействии с сильным окислителем кремний выступает в роли восстановителя ($\text{Si} - 4\bar{e} = \text{Si}^{4+}$). Так, при обычной температуре кремний энергично вступает во взаимодействие со фтором

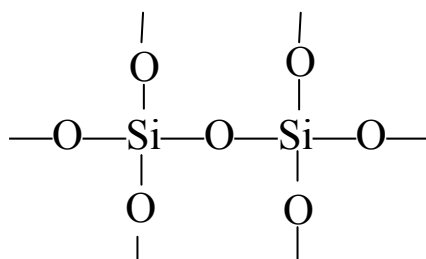


а при нагревании (400 – 1000 $^\circ\text{C}$) окисляется кислородом (SiO_2), хлором (SiCl_4), азотом (Si_3N_4), серой (SiS_2).

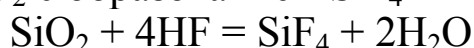
Химическая активность кремния повышается в расплавленном состоянии. Наиболее устойчивое соединение кремния – ди-

оксид кремния SiO_2 , или кремнезем. SiO_2 , очень распространен в природе в виде кварца. Кварц является пьезоэлектриком. В радиотехнике пьезокварц используют для стабилизации электрических колебаний.

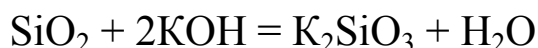
В отличие от кристаллической решетки диоксида углерода у диоксида кремния атомная кристаллическая решетка состоит из отдельных тетраэдров с атомом кремния в центре. Тетраэдры соединяются друг с другом через один атом кислорода в бесконечную пространственную решетку:



Связи между атомами в такой кристаллической решетке ковалентные, поэтому любой кристалл кварца можно рассматривать как полимер $(\text{SiO}_2)_x$, в котором нет отдельных молекул. Прочность ковалентной связи кремния с кислородом обуславливает тугоплавкость ($t_{\text{пл}} \text{SiO}_2 = 1755 \text{ }^\circ\text{C}$) и нерастворимость диоксида кремния ни в воде, ни в других растворителях. Плавиновая кислота разлагает SiO_2 с образованием SiF_4

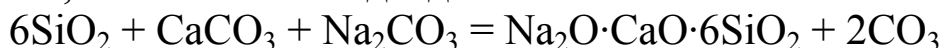


Травление стекла основано на этой реакции. При растворении SiO_2 в щелочах образуются соли кремниевой кислоты – силикаты:



Природные силикаты – каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), слюда ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и другие используются в силикатной промышленности для производства стекла, керамики, фарфора, фаянса, цемента.

Обыкновенное стекло образуется медленным нагреванием смеси песка, известняка и соды до $t = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$:



Стеклокристаллические материалы – ситаллы, получаемые из стекла с помощью добавок (катализаторов кристаллизации), –

в настоящее время имеют широкие перспективы использования, особенно в авиации.

Германий, олово, свинец. Германий по внешнему виду довольно твердый серебристый металл, его кристаллическая решетка аналогична кристаллической решетке алмаза.

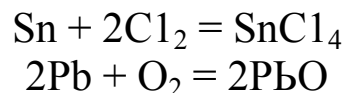
Олово известно в трех аллотропических видах: тетрагональное олово образуется при застывании расплавленного олова (белое олово – пластичный серебристо-белый металл (станиоль)); ромбическое олово образуется из тетрагонального при нагревании его до 160 – 200 °С, оно характеризуется исключительной хрупкостью; аморфное олово – серое, порошкообразное вещество, образующееся при низких температурах.

Переход белого олова в серое происходит при температуре +13 °С (наиболее интенсивно при температуре –33 °С). Сначала появляются зародышевые кристаллы серого олова, а затем процесс быстро распространяется по всему металлу. Это явление известно под названием «оловянная чума».

Свинец – синевато-серый металл, самый тяжелый из подгруппы германия (плотность 11,34 г/см³), но очень мягкий (легко режется ножом). На воздухе свинец быстро тускнеет, покрывается тонкой пленкой основных карбонатов, защищающей его от дальнейшего окисления.

В химическом отношении Ge, Sn, Pb выступают в роли восстановителей и окисляются до состояния 4+ (Ge и Sn при участии сильного окислителя) или до 2+ (Pb всегда, Sn – при участии слабого окислителя).

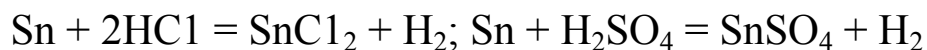
Все эти элементы реагируют с элементарными окислителями только при нагревании:



В воде Ge и Sn даже в присутствии кислорода устойчивы, свинец очень медленно окисляется:

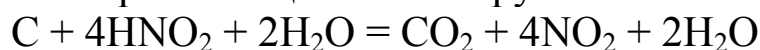


С разбавленными соляной и серной кислотами углерод, кремний и германий не взаимодействуют. Олово растворяется в этих кислотах:

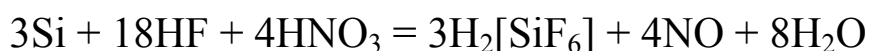


Свинец образует почти нерастворимые соединения $PbCl_2$ и $PbSO_4$, поэтому он не взаимодействует ни с соляной, ни с серной кислотами.

В концентрированной азотной кислоте при кипячении идет окисление элементарных веществ этой группы:



Кремний медленно окисляется в азотной кислоте в присутствии плавиковой кислоты:



Свинец растворяется в разбавленной азотной кислоте, уксусной кислоте:



В концентрированной серной кислоте германий, олово и свинец растворяются с образованием соответствующих растворимых солей:



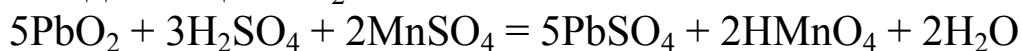
Оксиды и гидроксиды германия, олова и свинца можно разделить на две группы: оксиды и гидроксиды со степенью окисления $2+$ и со степенью окисления $4+$.

Так как поляризующее действие иона Me^{4+} на кислород больше, чем поляризующее действие иона H^+ на кислород, то естественно, что оксиды MeO_2 и гидроксиды $xMeO_2 \cdot yH_2O$ проявляют больше кислотные свойства, чем основные. Так, GeO_2 , SnO_2 – амфотерные оксиды с преобладанием кислотных свойств, они с трудом растворяются в кислотах и хорошо растворяются в щелочах с образованием комплексных соединений:



При сплавлении этих диоксидов с щелочами образуются соли типа Na_2SnO_3 , K_2SnO_3 и др.

Диоксид свинца PbO_2 – сильный окислитель:



Радиусы ионов р-элементов подгруппы германия по ряду $\text{Ge}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ увеличиваются от 0,65 Å у Ge^{2+} до 1,26 Å у Pb^{2+} . Следовательно, поляризующее действие ионов на кислород в оксидах и гидроксидах этих элементов увеличивается и связь $\text{Me} - \text{O}$ более полярна, чем $\text{O} - \text{H}$, поэтому основные свойства оксидов и гидроксидов по ряду $\text{Ge}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ усиливаются. Таким образом, оксид свинца PbO и гидроксид свинца $x\text{PbO} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – устойчивые соединения, обладающие основными свойствами.

Благодаря низкой температуре плавления олова (232 °С) его используют для паяния металлов, для изготовления баббитов – подшипниковых сплавов на основе олова или свинца с низкой температурой плавления, небольшой твердостью – и различных припоев, например, сплавов $\text{Sn} - \text{Sb} - \text{Cu}$ и $\text{Sn} - \text{Sb} - \text{Pb}$ с содержанием более 80 % олова.

Легкоплавкие оловянно-свинцовые припои, кроме олова, содержат свинец и небольшие добавки сурьмы (для повышения прочности). В электротехнике и приборостроении эти сплавы необходимы для пайки. Высокая коррозионная стойкость олова обусловила его применение для нанесения покрытий на металлы. Белая жечь, т.е. листовое железо, покрытое оловом, широко используется в технике.

Из свинца изготавливают пластины аккумуляторов, защитные покрытия электрических кабелей, залегающих в грунте. Способность свинца хорошо поглощать γ -лучи используется для защиты от вредного действия радиоактивных излучений.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте характеристику р-элементов IV группы с точки зрения строения их атомов.
2. В каком виде р-элементы IV группы находятся в природе и какие существуют способы их выделения в чистом виде?
3. Дайте характеристику физических свойств углерода и других элементов данной группы.
4. Охарактеризуйте химические возможности углерода, кремния и элементов подгруппы германия.

5. Какими физико-химическими особенностями обладают карбиды и силициды?

6. Охарактеризуйте химические свойства кислородосодержащих соединений р-элементов IV группы.

7. Какими свойствами обладают полимерные соединения кремния?

8. Особенности окислительно-восстановительных свойств соединений олова и свинца.

9. Приведите области применения р-элементов IV группы и их основных соединений.

Глава 6. Р-ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

§ 6.1. Общая характеристика

К р-элементам III группы относятся пять элементов Периодической системы Д.И. Менделеева – бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

Валентные электроны у р-элементов III группы располагаются на внешнем квантовом слое в энергетических ячейках s- и p-подуровней следующим образом: $\overset{s}{\downarrow\uparrow\downarrow} \overset{p}{\square\square}$, т.е. два электрона на подуровне ns и один электрон на подуровне np .

В соединениях для всех р-элементов III группы, кроме таллия, степень окисления +1, отвечающая одному непарному р-электрону, не характерна. При возбуждении атомов этих элементов происходит переход одного из внешних s-электронов на p-подуровень (ns^1np^2). Таким образом, степень окисления +3, отвечающая трем непарным электронам у атомов р-элементов III группы в возбужденном состоянии, наиболее характерна.

Бор, имея малый радиус атома по сравнению со всеми другими р-элементами этой группы, способен и отдавать свои валентные электроны, проявляя при этом восстановительные свойства, и принимать электроны, выступая в роли окислителя. Из-за высокого значения энергии ионизации (8,29 эВ) и электроотрицательности (2,0 эВ) бор проявляет неметаллические свойства (табл. 5).

Таблица 5

Свойство	Элемент				
	$^{10,82}_{5}\text{B}$	$^{26,98}_{13}\text{Al}$	$^{69,72}_{31}\text{Ga}$	$^{114,82}_{49}\text{In}$	$^{204,37}_{81}\text{Tl}$
Радиус атома, Å	0,97	1,43	1,39	1,66	1,71
Радиус иона Э^{3+} , Å	0,20	0,57	0,62	0,92	1,05
Энергия ионизации $\text{Э} - \text{e} \rightarrow \text{Э}^+$, эВ	8,296	5,984	6,00	5,78	6,106
Электроотрицательность ($I_1 = 1$)	2,0	1,5	1,6	1,5	1,4
$t_{\text{пл}}$, $^{\circ}\text{C}$	2300	660	29,8	156,4	303
$t_{\text{кип}}$, $^{\circ}\text{C}$	2550	2350	2230	2100	1460
Плотность, г/см^3	2,34	2,7	5,9	7,31	11,9
Твердость (алмаз = 10)	9,5	2,9	1,5	1,2	–
Электропроводность ($\text{Ag} = 100\%$)	$8 \cdot 10^{-11}$	61,8	2,8	17,8	9,9
Стандартный электродный потенциал $\text{Э}/\text{Э}^{3+}$, В	–	–1,67	–0,52	–0,34	+0,71

С резким увеличением радиусов атомов от В ($0,97 \text{ Å}$) к Al ($1,43 \text{ Å}$) энергия ионизации резко уменьшается от $8,29 \text{ эВ}$ до $5,98 \text{ эВ}$ и соответственно уменьшается электроотрицательность (от $2,0 \text{ эВ}$ до $1,5 \text{ эВ}$). Поэтому алюминий относится к типичным металлам и проявляет только восстановительные свойства. Все остальные р-элементы III группы имеют близкие с алюминием потенциалы ионизации и значения электроотрицательности; все они типичные металлы.

Восстановительная способность, а следовательно, и химическая активность р-элементов III группы изменяются следующим образом: от бора к алюминию она сильно возрастает, но затем при переходе от алюминия к галлию падает. Такая закономерность связана с тем, что в отличие от бора и алюминия элементы галлий, индий и таллий расположены не за щелочноземельными

элементами, а следуют после переходных элементов, т.е. d-элементов, у которых происходит заполнение d-подуровня.

§ 6.2. Нахождение в природе и способы получения

Самый распространенный из всех p-элементов III группы – алюминий. К промышленным алюминиевым рудам относят бокситы ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), каолины ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), нефелин ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и др.

Бор встречается в природе только в виде соединений. Борная кислота H_3BO_3 содержится в некоторых горячих источниках. Из большого количества солей борной кислоты, месторождения которых ограничены, наиболее известны бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, разорит $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и калеманит $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

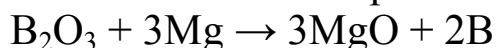
Элементы In, Ga, Tl относятся к числу редких и рассеянных элементов.

Галлий встречается в природе в виде соединений в некоторых алюминиевых, цинковых, свинцовых и титановых рудах. Присутствие галлия обнаружено на Солнце и в составе железных метеоритов. Главный минерал галлия – галлит CuGaS_2 , который содержит 32 % Ga.

Индий встречается в природе в виде сульфида. Сложный минерал свинца, сурьмы и олова – цилиндрит – содержит до 1 % индия.

Наиболее важные минералы таллия – лорандит TlAsS_2 и крукезит $\text{Tl}_{12}\text{Cu}_5\text{Se}$. Некоторые изотопы таллия ${}_{81}^{207}\text{Tl}$, ${}_{81}^{208}\text{Tl}$, ${}_{81}^{210}\text{Tl}$ находятся в продуктах распада природных радиоактивных элементов (Ac, Th, Ra).

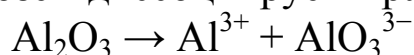
Чистый кристаллический бор получают разложением галидов (BCl_3) в присутствии водорода в высокочастотном разряде между вольфрамовыми электродами, а аморфный бор – в виде порошка темно-бурого цвета – восстановлением его оксида при высокой температуре металлическим натрием или магнием:



Для получения алюминия используют глинозем Al_2O_3 , очищенный от примесей и обезвоженный. Раствор Al_2O_3 в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ подвергают электролизу при темпе-

ратуре ≈ 950 °С. Анодами служат угольные стержни, катодом – корпус ванны. Расплав $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_3[\text{AlF}_6]$ имеет невысокую температуру плавления и меньшую плотность, чем алюминий, благодаря чему расплавленный алюминий собирается на дне ванны.

Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используется как растворитель оксида алюминия. Так как из компонентов расплава криолит–глинозём оксид алюминия обладает самым низким потенциалом разложения, считают, что глинозем диссоциирует в расплаве на ионы:



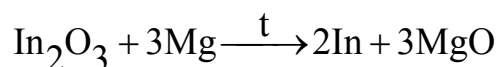
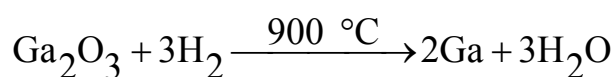
При электролизе на электродах протекают следующие процессы:

на катоде $\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}$ – восстановление;

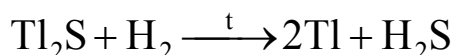
на аноде $\text{AlO}_3^{3-} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ – окисление.

Металл, извлеченный из электролизера, очищают переплавкой сырого металла и электролитическим рафинированием (степень чистоты Al 99,99 %). Теоретические основы процесса электролитического получения алюминия были разработаны П.П. Федотьевым и В.П. Ильинским.

Металлические Ga, In, Tl получают электролизом их гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_3$ или электролизом кислых растворов хлоридов и сульфатов этих металлов, а также восстановлением оксидов этих элементов водородом, магнием и углем при высоких температурах:



Кроме того, металлический таллий получают восстановлением сульфида Tl_2S водородом при нагревании:



Высокая чистота металлов достигается дополнительной очисткой (электролиз с растворимыми электродами, зонная плавка).

Мировое производство галлия, индия и таллия невелико. Это дорогие металлы – цена на индий, например, находится на уровне золота.

§ 6.3. Физические свойства

По внешнему виду р-элементы IIIA группы (за исключением бора) представляют собой металлы.

Бор существует в двух аллотропических видах: аморфный бор – темно-бурый порошок без запаха и вкуса (плотность 1,73); чистый кристаллический бор имеет серовато-черную окраску, чрезвычайно тверд (по твердости близок к алмазу), температуры плавления и кипения очень высоки – 2300 и 2500 °С соответственно, его электропроводность невелика – $8 \cdot 10^{-11}$, но значительно возрастает с повышением температуры (в 100 раз в интервале температур от 20 до 600 °С), плотность 2,34.

Алюминий и его аналоги – серебристо-белые металлы, обладающие металлическим блеском, ковкостью. Они очень легко прокатываются, штампуются, куются.

Плотность металлов увеличивается от алюминия ($2,7 \text{ г/см}^3$) к таллию ($11,9 \text{ г/см}^3$); Al относится к легким металлам (он почти в три раза легче железа), а Tl – к тяжелым.

Все эти металлы относительно мягкие, индий легко режется ножом.

Температуры плавления в ряду B, Al, Ga, In, Tl меняются немонотонно: так, $t_{пл}$ алюминия 660 °С, а галлий отличается очень низкой температурой плавления (29,8 °С – плавится от тепла рук).

Температуры кипения в ряду B, Al, Ga, In, Tl закономерно падают от 2550 °С у B до 1460 °С у Tl.

После серебра и меди алюминий – лучший проводник тепла и электричества. В силу малой плотности и высокой электропроводности он используется для изготовления электрических проводов. Самая малая электропроводность в ряду элементов Al, Ga, In, Tl у галлия. Таллий при температуре ниже 73 К становится сверхпроводником, поэтому приобретает исключительно важное значение в космонавтике.

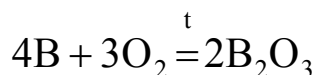
Металлический алюминий обладает парамагнитными свойствами; галлий, индий и таллий – диамагниты.

Типичную для металлов кристаллическую решетку имеют алюминий и таллий – кубическую гранецентрированную. Таллий при нагревании выше 260 °С превращается в β -таллий с гексагональной компактной кристаллической решеткой. Индий имеет

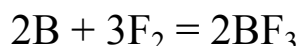
гранецентрированную тетрагональную кристаллическую решетку. У бора сложная неметаллическая кристаллическая решетка с прочными ковалентными связями между атомами, вследствие чего температура плавления бора очень высокая – 2300 °С. Атомы галлия имеют по одному соседу на наиболее близком расстоянии 2,44 Å, по два – на расстоянии 2,7 Å и еще по два – на расстоянии 2,77 Å. При плавлении атомы, бывшие в ближайшем соседстве, переходят в расплав в виде молекул Ga₂. Таким образом, кристаллическая решетка галлия является переходной от металлической к молекулярной.

§ 6.4. Химические свойства

В обычных условиях бор химически неактивен и представляет собой элемент, способный реагировать и как окислитель, и как восстановитель, т.е. в реакциях может отдавать три электрона, при этом окисляется, переходя в соединения со степенью окисления 3+, и может принимать три электрона, т.е. восстанавливаться в соединении со степенью окисления 3-. На воздухе бор покрывается оксидной пленкой и сгорает лишь при температуре 700 °С:



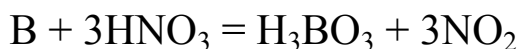
С галогенами и серой бор соединяется только при нагревании, и лишь с фтором реакция идет при обыкновенной температуре:



С азотом же реакция идет при температуре около 900 °С. Нитрид бора BN – тугоплавкое вещество ($t_{\text{пл}} = 3000$ °С) и химически стойкое.

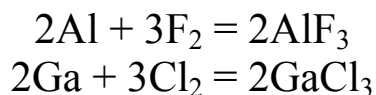
С водой бор не взаимодействует, а с водяным паром медленно реагирует при температуре 600 – 700 °С.

Соляная и разбавленная серная кислоты на бор не действуют. Концентрированная серная кислота при нагревании, а также концентрированная азотная кислота окисляют бор до H₃BO₃:



Непосредственно с водородом бор не взаимодействует, но известно много их соединений.

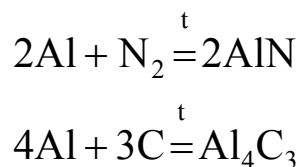
В химическом отношении алюминий и галлий, индий и таллий – довольно активные металлы. Уже при обычных условиях они реагируют со фтором, хлором и бромом. Эти реакции экзотермические:



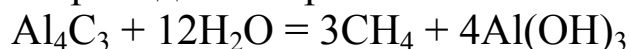
При нагревании алюминий и его аналоги окисляются серой:



при очень высокой температуре эти металлы взаимодействуют с азотом и углеродом, что ведет к образованию нитридов и карбидов соответствующих металлов:



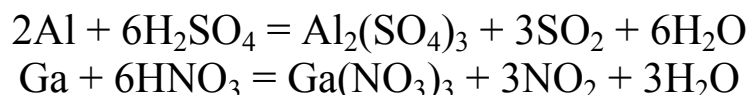
Карбид алюминия – метанобразующее соединение, так как гидролиз этой соли приводит к образованию метана:



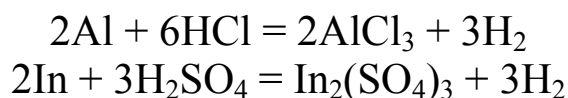
Al, Ga, In, Tl обладают высокой реакционной способностью и могут окисляться всеми окислителями. На самом же деле алюминий и его аналоги на воздухе покрываются тончайшими пассивными пленками соответствующих оксидов, препятствующими дальнейшему окислению металлов, что делает их инертными по отношению к воде и тем реагентам, которые не могут разрушить эти пленки.

Концентрированные кислоты HNO_3 и H_2SO_4 – сильные окислители, однако из-за образования на поверхности металлов пассивных пленок при обычной температуре Al и его аналоги не растворяются в этих кислотах.

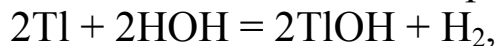
При нагревании концентрированные кислоты разрушают пассивные пленки и металл очень легко окисляется:



В соляной кислоте и разбавленной серной Al, Ga, In, Tl растворяются с выделением H_2 и образованием соответствующих солей:

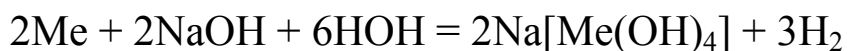


Металлический таллий корродирует в воде и во влажном воздухе с образованием TlOH и выделением водорода



поэтому его хранят под слоем парафина, глицерина или керосина, как и щелочные металлы.

Оксиды и гидроксиды Al , Ga , In растворимы в щелочах, ионы этих металлов могут образовывать комплексные соединения. Растворение их в щелочах можно выразить следующим уравнением:



При растворении металла в щелочах в первую очередь происходит растворение пассивной пленки на поверхности металла, затем одновременно протекают процессы окисления металла и восстановления водорода из воды, и завершающий этап реакции – образование комплексного иона.

§ 6.5. Важнейшие соединения и их применение

P -элементы III группы образуют с кислородом оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$. Борный ангидрид B_2O_3 – оксид, имеющий кислотный характер. Это твердое бесцветное стеклообразное вещество, хорошо растворимое в воде.

Оксиды Al , Ga , In , Tl почти нерастворимы в воде и имеют амфотерный характер.

Оксид алюминия по отношению к сильным основаниям проявляет кислотные свойства. Безводный оксид алюминия встречается в природе в виде кристаллов минерала корунда. По твердости корунд уступает только алмазу. Температура плавления его 2500°C . Это свойство обуславливает его применение в качестве абразивного и огнеупорного материала. Путем сплавления Al_2O_3 с добавками Cr_2O_3 получают искусственные рубины для часовой промышленности. Изделия из Al_2O_3 – диэлектрики.

Оксиды Ga_2O_3 и In_2O_3 тоже обладают амфотерными свойствами с преимущественно основным характером. Амфотерный

характер оксида Tl_2O_3 вследствие его очень малой растворимости проявляется в меньшей степени.

Оксиды галлия, индия и таллия используются в производстве стекла: добавки оксида Ga увеличивают пропускную способность стекла для инфракрасных лучей, оксидом индия покрывают стекла для придания им проводимости при сохранении прозрачности, оксид таллия увеличивает показатель преломления стекла.

Оксид таллия Tl_2O_3 имеет сильно основной характер. Получающийся при растворении Tl_2O_3 в воде гидроксид похож по своим свойствам на гидроксиды щелочных металлов.

Температуры плавления оксидов р-элементов III группы изменяются немонотонно:

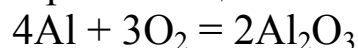
B_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
295	2500	1750	2000	759

Наиболее тугоплавкие из них оксиды алюминия и индия.

Оксиды р-элементов III группы получают обычно прокаливанием соответствующих гидроксидов



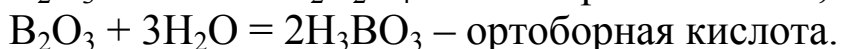
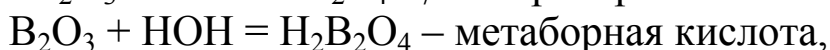
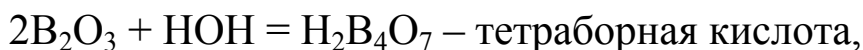
и при нагревании элементарных веществ выше $250\text{ }^\circ C$:



Таллий на воздухе быстро окисляется и тускнеет с образованием Tl_2O_3 . Окисление таллия до Tl_2O_3 происходит при нагревании. Так как электродный потенциал $Tl/Tl^{3+} = +0,71$, то Tl^{3+} является сильным окислителем:



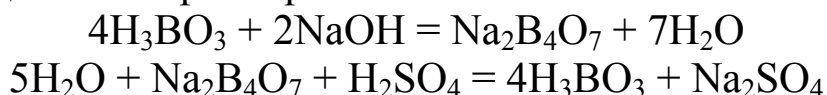
При растворении оксида B_2O_3 в воде образуются гидроксиды:



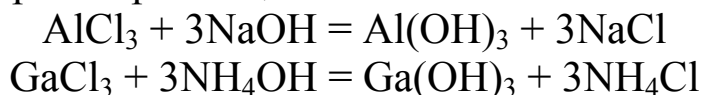
В молекулах борных кислот поляризующее действие иона B^{3+} на кислород меньше, чем иона H^+ из-за очень малого радиуса иона H^+ , поэтому связь $H - O$ более полярная и менее прочная, чем связь $B - O$; гидроксиды бора диссоциируют по типу кислот.

Все три кислоты очень слабые, поэтому все соли этих кислот легко гидролизуются.

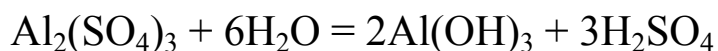
Тетраборная кислота диссоциирована больше, чем ортоборная, но она менее устойчива. При действии на ортоборную кислоту щелочей образуются соли тетраборной кислоты (тетрабораты) и, наоборот, из тетраборатов при взаимодействии их с кислотами выделяется ортоборная кислота:



Поскольку оксиды Al, Ga, In, Tl не растворимы в воде, то гидроксиды их получают обработкой соответствующих солей разбавленными растворами щелочей или аммиаком:

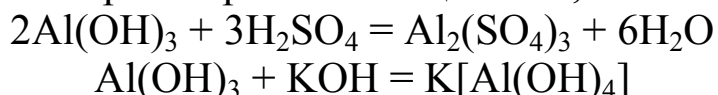


Возможно гидролитическое разложение их солей при кипячении:



В молекуле $\text{Al}(\text{OH})_3$ связи Al – O и O – H слабополярные, диссоциация в такой молекуле происходит как по месту разрыва связи O – H, так и по месту разрыва связи Al – O, и устанавливается равновесие, зависящее от концентрации ионов.

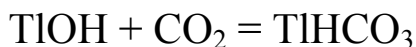
Это характеризует амфотерные свойства гидроксида алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$ легко растворяется и в щелочах, и в кислотах:



Теми же свойствами обладают гидроксиды аналогов алюминия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ и $\text{In}(\text{OH})_3$. Гидроксид таллия $\text{Tl}(\text{OH})_3$ имеет основной характер и в щелочах не растворяется.

Таким образом, основной характер оксидов и гидроксидов р-элементов III группы по ряду B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} усиливается. Более низким, но близким друг к другу значениям электроотрицательности у B (1,5), Ga (1,6) и In (1,5) отвечают амфотерные свойства их оксидов и гидроксидов, а у таллия самому низкому значению его электроотрицательности (1,4) соответствует основной характер его оксида и гидроксида.

Водный раствор гидроксида таллия TlOH имеет сильнощелочной характер, он поглощает CO_2 с образованием гидрокарбонатов таллия:

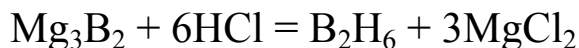


Он действует на стекло и фарфор и с растворами солей алюминия образует тетрагидроксоалюминаты:

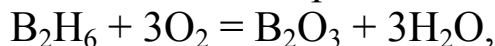


Гидриды бора и галлия летучи, гидриды алюминия и индия – полимерные твердые вещества, гидрид таллия – соединение газообразное, очень неустойчивое и при взаимодействии с атомарным водородом разлагается. Гидрид таллия получен в виде двойных соединений.

Бор с водородом непосредственно не соединяется, но при действии на Mg_3B_2 кислот вместе с водородом образуется большое количество газообразных бороводородов B_2H_6 , B_4H_{10} и др. Например,

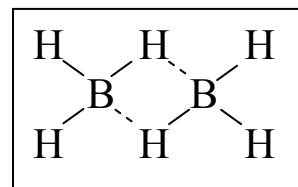


Известны и другие (жидкие и твердые) бороводороды, все они разрушаются водой, а некоторые из них самовоспламеняются на воздухе, сгорая с выделением огромного количества тепла:

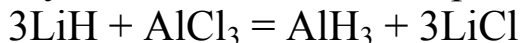


вследствие чего гидриды бора широко используются как топливо для ракет и ракетной авиации.

В свободном состоянии все гидриды р-элементов III A группы всегда полимеризованы, например $[\text{BH}_3]_2$, $[\text{AlH}_3]_x$.



Полимеризация основана на сцеплении мономерных молекул (водородные мостиковые связи отмечены пунктиром). Гидриды алюминия, индия и таллия могут быть получены по однотипной реакции



Широко используются в промышленности соединения бора с металлом – бориды. Дибориды ряда переходных металлов (TiB_2 , VB_2 , CrB_2 и др.) отличаются высокой прочностью, твердостью, тугоплавкостью, химической устойчивостью и жаропрочностью. Эти свойства боридов объясняют участием в их химических связях внутренних d-электронов атомов переходных металлов. Бла-

годаря своим ценным свойствам дибориды применяются для изготовления деталей реактивного двигателя, лопаток газовых турбин и т.д. Борирование металлов, то есть насыщение поверхности металла на глубину 0,25 мм (в целях повышения твердости, прочности и коррозионной стойкости их в весьма агрессивных средах) осуществляется нагреванием металлов в атмосфере борводородов.

Основная область применения алюминия – это легкие сплавы на основе алюминия, которые выступают как важнейшие конструкционные материалы реактивной и ракетной техники, приборостроения, самолетостроения и ряда других областей.

Восстановительные свойства алюминия обусловили его применение в производстве некоторых металлов и сплавов методом алюмотермии. Перспективный конструкционный материал – пеноалюминий, т.е. алюминиевые сплавы, насыщенные водородом (85 – 90 % H₂). Пеноалюминий получают разложением гидрида титана или гидрида циркония в жидком металле и последовательным быстрым охлаждением. Пеноалюминий легче воды (плотность 0,32 – 0,75), отличается высокой коррозионной стойкостью.

Алюминий используется для защиты металлов от коррозии. Для этого насыщают поверхности деталей из стали и чугуна алюминием при нагревании с порошкообразной смесью алюминия и оксида алюминия. Детали, обработанные таким способом, жаростойки вплоть до 1000 °С. В виде тонкого порошка (пудры) алюминий в смеси с окислителями (KNO₃, NH₄ClO и др.) – одна из составных частей горючих и взрывчатых смесей, например, твердых ракетных топлив, алюмоналов и др.

Галлий обладает ценными для современной техники свойствами – низкой температурой плавления, широким диапазоном температур, в котором он остается жидким (от +29,7 до +271 °С). Галлием наполняются высокотемпературные кварцевые термометры.

Металлический галлий благодаря высокой адгезии (прилипкости) к стеклу и хорошей отражательной способности при-

меняют для изготовления зеркал высшего качества. Пленки галлия на стекле устойчивы и не изменяются при нагревании.

Особый интерес представляют индиевые покрытия на серебряно-кадмиевой или медно-свинцовой основе, в частности для подшипников в двигателях внутреннего сгорания. Индиевые покрытия отличаются значительной прочностью и коррозионной стойкостью к действию воздуха, воды, щелочей, отчасти кислот. Хорошая отражательная способность индия (лучшая, чем у серебра) позволяет использовать его для изготовления рефлекторов и прожекторов.

Таллий применяется для получения стекла с высоким коэффициентом преломления и для черных непрозрачных стекол. Газосветные лампы, наполненные парами таллия, дают зеленоватый свет.

Представляют большой интерес антикоррозионные сплавы таллия со свинцом, содержащие до 65 % Tl. Галлий, индий и таллий – это добавки для получения полупроводников p-типа на основе кремния и германия.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте общую характеристику p-элементов III группы на основе строения их атомов.
2. В каком виде p-элементы III группы находятся в природе?
3. Опишите основные способы выделения элементов в чистом виде.
4. Дайте характеристику физических свойств p-элементов III группы.
5. Какими химическими свойствами обладают p-элементы III группы?
6. Что такое бориды? Как они получают и какими свойствами обладают?
7. Охарактеризуйте свойства кислородосодержащих соединений p-элементов III группы.
8. Назовите области применения p-элементов III группы и их основных соединений.

Глава 7. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

§ 7.1. Общая характеристика

Элементы главной подгруппы VIII группы периодической системы составляют особую группу. Внешние электронные оболочки атомов этих элементов S^2 (He), s^2p^6 (Ne, Ar, Kr, Xe и Rn) особенно устойчивы, так как они полностью заполнены



Неспаренных электронов у них нет, возможность распаривания затруднена, потому что в пределах подуровня отсутствуют свободные орбитали (ячейки). Этим объясняются особенности физико-химических свойств рассматриваемых элементов (табл. 6). Они считались химически инертными при обычных условиях.

Таблица 6

Свойство	Элемент					
	${}^4_{2}\text{He}$	${}^{20}_{10}\text{Ne}$	${}^{39}_{18}\text{Ar}$	${}^{83}_{36}\text{Kr}$	${}^{131}_{54}\text{Xe}$	${}^{222}_{86}\text{Rn}$
Валентные электроны	$1S^2$	(8) $2S^22P^6$	(8) $3S^23p^6$	(18) $4s^24p^6$	(18) $4s^24p^6$	(18) $6S^26p^6$
Радиус атома, Å	0,93	1,12	1,54	1,69	1,90	2,2
Энергия ионизации $\mathcal{E}^\circ \rightarrow \mathcal{E}^+$, эВ	24,58	21,56	15,76	13,996	12,13	10,75
$t_{\text{пл}}$, °C	-269,65	-248,60	-189,37	-157,2	-111,9	-71
$t_{\text{кип}}$, °C	-268,93	-246,08	-185,86	-153,40	-107,11	-65
Растворимость в 1 л воды при 0 °C	10	–	60	–	500	–

Молекулы этих газов одноатомные. Объединение атомов инертных газов в двухатомные молекулы (как у ряда газообразных веществ – H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 и т.д.) энергетически не выгодно. Согласно методу молекулярных орбиталей для молекул He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Xe_2 и Rn_2 кратность связи равна нулю, выигрыша энергии

нет и поэтому такие молекулы не образуются. В качестве примера рассмотрим гипотетическую молекулу He_2 . Молекула содержит четыре электрона $[(\sigma_{1s}^{ce})^2(\sigma_{1s}^{разр})^2]$. Число электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях оказывается одинаковым. Кратность связи равна нулю, следовательно, такая молекула нестабильна.

У одноатомных молекул инертных газов нет ни постоянных, ни наведенных дипольных моментов, поэтому перевести их в жидкое и твердое состояния можно только при очень низких температурах.

§ 7.2. Нахождение в природе. Получение

Инертные газы – редкие элементы. В природе они встречаются только в свободном виде, содержание их в атмосфере незначительно, больше инертных газов в космосе. Они встречаются в минеральных и грунтовых водах, природных, вулканических и рудничных газах, нефти и радиоактивных минералах.

Каждый из элементов имеет несколько изотопов. Так, у гелия два стабильных изотопа (^3He и ^4He), у неона – три (^{20}Ne , ^{21}Ne и ^{22}Ne) и т.д.

В промышленности инертные газы получают из воздуха или природных газов методом глубокого охлаждения и многократной ректификации. Так, гелий как самое низкокипящее вещество остается в виде газа при глубоком охлаждении природных газов, а все другие вещества замораживаются. Неон, аргон и криптон получают при ректификации жидкого воздуха. Смесь газов медленно пропускают через охлажденную до $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ректификационную колонку, заполненную адсорбентом. Первым выходит гелий, так как он адсорбируется хуже других газов; вторым – неон, затем – аргон, криптон и ксенон. Радон удаляют из продуктов радиоактивного распада радия откачиванием в вакууме.

§ 7.3. Физические и химические свойства

При обычных условиях инертные элементы – газообразные вещества. Они не имеют ни вкуса, ни запаха, обладают высокой

теплопроводностью, малой растворимостью в воде и в органических растворителях (низкой склонностью к адсорбции). По мере увеличения атомных радиусов возрастает поляризуемость атомов, что сказывается на усилении межмолекулярного взаимодействия. Поэтому в ряду He — Ne — Ar — Kr — Xe — Rn повышается температура кипения и плавления, усиливается растворимость газов в воде и органических растворителях, возрастает склонность к адсорбции, а их теплопроводность уменьшается.

Инертные газы имеют своеобразные характеристические спектры: гелий дает интенсивный желтый свет, неон – красный, аргон – синий, криптон – зеленовато-голубой, ксенон – голубой, радон – белый.

В обычных условиях эти элементы химически инертны, но при сильном возбуждении атомов могут образовываться молекулярные ионы. Так, при электрическом разряде возникают ионизированные двухатомные молекулы He_2^+ , Ne_2^+ (подобно H_2^+), которые вне электрического разряда неустойчивы.

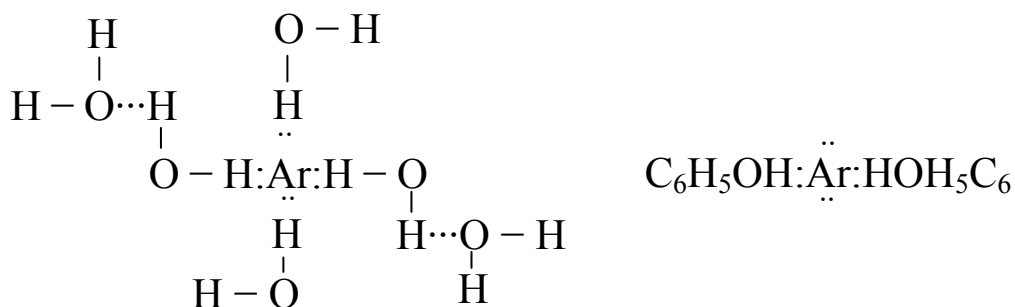
Наблюдалось также образование ионизированных молекул HeH^+ .

Из-за большой устойчивости электронных структур и высоких энергий ионизации He, Ne и Ar до настоящего времени соединения валентного типа этих элементов не получены. Аргон, криптон, ксенон и радон образуют молекулярные соединения включения типа клатратов* с водой, фенолом, толуолом, парахлорфенолом и другими веществами, например гидраты $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Xe}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это кристаллические соединения, существующие только при минусовых температурах. При атмосферном давлении температуры разложения клатратов $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Kr}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Rn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно -43 , -28 и -4 °C.

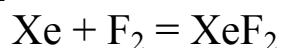
Иногда клатратные соединения рассматривают как комплексы. Донорами в этих соединениях выступают атомы инертных элементов. Так, в соединениях $\text{Ar}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ar}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ донор –

* Соединениями включения называются системы, образующиеся в результате обратимого внедрения молекул одного вещества в свободные полости кристалла другого вещества. Когда свободные полости кристалла имеют форму клетки, то соединения включения называются клатратами.

атом аргона (имеющий на валентном уровне четыре пары электронов), а атом водорода в молекулах H_2O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – акцептор:



В настоящее время известно, что криптон, ксенон и радон не абсолютно инертные элементы, они образуют соединения с фтором и кислородом, причем с фтором при определенных условиях взаимодействуют непосредственно, образуя фториды. Так, при нагревании смеси простых веществ Xe и F_2 или при электролизе можно получить XeF_2 :



При более высоком нагревании (до $400\text{ }^\circ\text{C}$) и высоком давлении, а также при пропускании электрического разряда через газовую смесь при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ксенон взаимодействует с фтором с образованием XeF_4 . При изменении условий опыта и соотношения компонентов ксенон может образовывать с фтором и другие фториды: XeF_6 , XeF_8 .

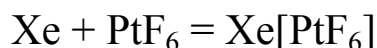
Соединения с кислородом получают косвенно. Условия, при которых инертные газы взаимодействовали бы с другими элементами, пока не известны.

У криптона и ксенона энергия ионизации ниже, чем у азота, а у радона она ниже, чем у брома, и примерно равна энергии ионизации серы. Поэтому при действии сильных окислителей для Kr , Xe и Rn возможно образование положительных однозарядных ионов: Kr^+ , Xe^+ и Rn^+ . Кроме этого, при возбуждении за счет энергии извне у атомов аргона, ксенона и радона возможен переход электронов с s- и p-подуровней внешнего энергетического уровня на вакантный d-подуровень внешнего уровня. Увеличение числа неспаренных электронов при этом может отвечать

степеням окисления 2+, 4+, 6+ и 8+, которые проявляются в соединениях ксенона, криптона и радона. Согласно методу молекулярных орбиталей соединения ксенона, аргона и радона образованы за счет трехцентровых (ковалентных) связей. Так, в молекуле XeF_2 за счет одной $5p$ -орбитали атома Хе (содержащей два электрона $5p^2$) и двух $2p$ -орбиталей двух атомов F образуются три трехцентровые молекулярные связи: связывающая (σ^{CB}), несвязывающая (σ) и разрыхляющая ($\sigma^{\text{разр}}$). На три молекулярные орбитали приходится четыре электрона, которые располагаются на связывающей и несвязывающей орбиталях, в результате образуется довольно прочная связь. В молекулах XeF_4 содержится две, а в молекулах XeF_6 – три σ^{CB} трёхцентровые молекулярные орбитали.

§ 7.4. Характеристика соединений

В 1962 г. канадский химик Н. Бартлетт впервые синтезировал комплексные соединения ксенона, исходя из газообразных PtF_6 и Хе:

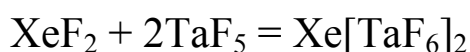


После этого американский химик Черник получил аналогичные соединения: $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$, $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$, $\text{Xe}[\text{PdF}_6]$, а также $\text{Xe}[\text{PtCl}_6]_2$. Советские ученые В.М. Хуторецкий и В.А. Шпанский получили кристаллический XeF_2 . Рассмотрим свойства отдельных соединений.

XeF_2 при обычных условиях устойчивое, бесцветное твердое вещество (температура плавления 140 °С), постепенно разлагающееся водой. Гидролиз часто сопровождается диспропорционированием:



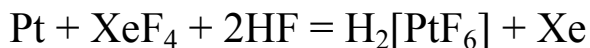
XeF_2 взаимодействует с кислотными фторидами и образует комплексные соединения:



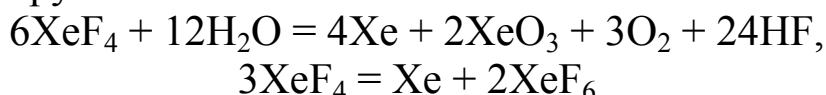
Действие воды на комплексные фториды приводит к их разрушению:



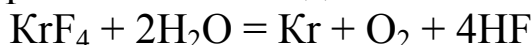
Тетрафторид ксенона XeF_4 – при обычных условиях кристаллическое вещество, плавится при 114°C без заметного разложения, сильный окислитель. При нагревании окисляет водород, платину и другие элементы:



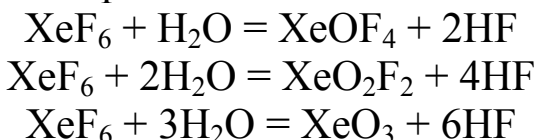
В воде в результате гидролиза и при нагревании XeF_4 диспропорционирует:



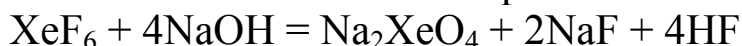
Аналогичный XeF_4 тетрафторид криптона KrF_4 – тоже кристаллическое (бесцветное) вещество, устойчивое при -78°C . При действии воды разлагается с выделением свободного Kr:



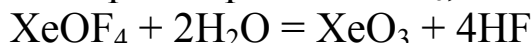
Гексафторид ксенона XeF_6 – бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое при комнатной температуре (температура плавления 48°C). В химическом отношении XeF_6 очень активен, легко подвергается гидролизу, который сопровождается образованием оксофторидов и трехокси ксенона:



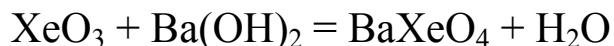
XeF_6 – кислотное соединение, взаимодействует со щелочами и образует соли ксеноновой кислоты – перксенаты:



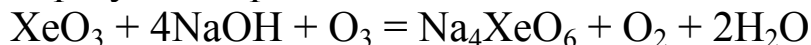
XeO_3 триоксид ксенона – белое, нелетучее, очень взрывчатое соединение, получается при гидролизе XeF_6 , XeF_4 и XeOF_4 :



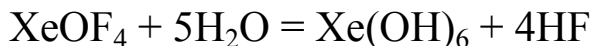
XeO_3 – кислотное соединение, взаимодействует со щелочами, образуя оксоксенаты:



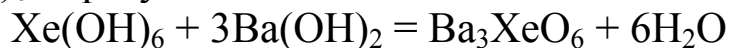
Оксоксенаты во многом напоминают оксосульфаты. Так, BaXeO_4 , не растворяется в воде. При действии на XeO_3 сильных окислителей образуются производные восьмивалентного ксенона:



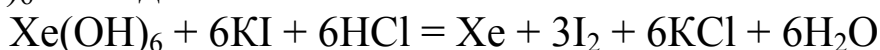
$\text{Xe}(\text{OH})_6$ получают при действии на XeF_6 и XeOF_4 воды, когда гидролиз идет до конца:



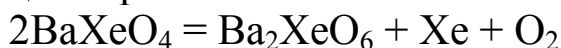
Гексагидроксоксенат в свободном виде неустойчив и существует при температурах от -20 до -30 °С. Он обладает кислотным характером, однако кислотные свойства HeXeO_6 (ксеноновой кислоты) выражены слабо. Взаимодействуя с основаниями, $\text{Xe}(\text{OH})_6$ образует оксоксенаты:



$\text{Xe}(\text{OH})_6$ обладает сильными окислительными свойствами



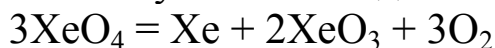
Всем соединениям шестивалентного ксенона свойственны реакции диспропорционирования:



XeO_4 тетраоксид ксенона, наряду с XeF_8 и XeOF_6 – соединение восьмивалентного ксенона, его получают действием безводной H_2SO_4 на Ba_2XeO_6 :



Соединения восьмивалентного ксенона неустойчивы и мало изучены. XeO_4 при обычных условиях медленно разлагается:



Соединения радона получаются легче, чем ксенона, но они исследованы меньше. Криптон образует соединения труднее, чем ксенон.

§ 7.5. Применение инертных газов и их соединений

Благодаря специфическим свойствам инертные газы нашли широкое применение в технике. Около 75 % добываемого гелия и аргона используются при выплавке чистых металлов, а также при их сварке. Легко взрывающиеся и малостойкие вещества сушатся в инертной атмосфере гелия. Газообразный гелий применяется при консервировании пищевых продуктов. Легкость и негорючесть гелия позволяют использовать его вместо водорода (или в смеси с ним) для наполнения аэростатов и шаров зондов при исследовании атмосферы. В медицине гелиево-кислородная смесь необходима для лечения больных при болезни гортани, астмы и т.д. Жидкий гелий – хладагент для получения сверх-

низких температур при различных физических исследованиях, в лазерной технике – он повышает эффективность работы источников монохроматического света.

В электровакуумной технике неонам наполняются стабилизаторы напряжения, фотоэлементы и другие приборы.

Инертные газы широко используются в светотехнике для сигнализации (маяков) и различных реклам. Меняя состав смеси газов и условия разряда (силу тока, давление и т.д.), можно разнообразить цвет излучения. Так, цвет свечения гелия по мере уменьшения давления в трубке меняется от розового и желтого к зеленому.

Неон, аргон и криптон применяются также в электрических лампах накаливания и экономичных люминесцентных лампах накаливания.

Нарушения обмена веществ, заболевания нервной системы, злокачественные опухоли успешно лечат радоном. Радиоактивные свойства радона используются в научных исследованиях и геологоразведочных работах.

В настоящее время все большее значение приобретают соединения инертных газов. Триоксид ксенона XeO_3 и перксенаты (Na_4XeO_6 , K_4XeO_6 , Ba_2XeO_6) – сильные окислители. При разложении соединений ксенона с фтором выделяется ксенон, необходимый в исследованиях в области химической кинетики, медицины, биологии. В органической химии фториды ксенона – это реагенты для получения фторорганических соединений. Растворы соединений ксенона являются инициаторами полимеризации ряда органических соединений.

Смеси XeF_4 с серой, сахаром и другими органическими соединениями взрываются, подобно смесям с KClO_3 . Способны взрываться и оксиды ксенона.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему инертные газы не образуют молекул из двух атомов, подобно водороду или кислороду?
2. Какими физическими особенностями обладают инертные газы?
3. Чем обусловлена химическая инертность р-элементов VIII группы?

4. Какие инертные газы могут образовывать соединения? Какие соединения?

5. Какими химическими свойствами обладают соединения инертных газов?

6. Где применяют инертные газы и их соединения?

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5-06-003363-5.

2. *Коровин, Н.В.* Общая химия: учеб. для техн. направлений и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5-06003471-2.

3. *Суворов, А.В.* Общая химия: учеб. пособие для вузов / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – СПб.: Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.

4. Неорганическая химия. В 3 т. Т. 2. Химия непереходных элементов: учеб. для студентов высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, [и др.]; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 368 с. – ISBN 5-7695-1436-1.

5. *Лидин, Р.А.* Реакции неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2007. – 638 с. – ISBN 978-5-358-01303-2.

6. *Эмсли, Дж.* Элементы: пер. с англ. / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с. – ISBN 5-03-002422-0.

7. *Степин, Б.Д.* Неорганическая химия: учеб. для хим. и хим.-технолог. спец. вузов / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М.: Высш. шк., 1994. – 608 с. – ISBN 5-06-001740-0.

8. *Реми, Г.* Курс неорганической химии. В 2 т. Т. 2 / Г. Реми. – М.: Мир, 1972. – 824 с.

9. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: учеб. для вузов / Ю.А. Ершов [и др.]; под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2003. – 560 с. – ISBN 5-06-003625-х.

Учебное издание

ОРЛИН Николай Александрович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

В трех частях

Часть 1. Химия p-элементов

Подписано в печать 28.04.10.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 6,74. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.