

Управление образования администрации
Красноярского края
ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»
Заочная естественно-научная школа
(ЗЕНШ)

Р.Б. Николаева

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ХИМИИ ДЛЯ 9 КЛАССА

Часть II. Химия элементов и их соединений

Издание второе, перераб. и доп.

Красноярск 2015

УДК 546(075.)
ББК 22.4я75

Николаева Р.Б. Учебное пособие по химии для 9 класса. Часть II. Химия элементов и их соединений. – Изд. 2-е, перераб. и доп. - Красноярск: СФУ, 2015. – 89 с.

Данная работа является второй частью учебного пособия по неорганической химии для 9 класса. В ней на основании теорий строения атома, химической связи, термодинамики, кинетики и др., рассмотренных в первой части, даны объяснения физических и химических свойств элементов и их соединений, а также указаны причины изменения этих свойств в подгруппах и в периодах таблицы Д.И. Менделеева. Поэтому материал дается не отдельно для каждого элемента и образуемых им веществ, а для подгруппы в целом, причем в сравнении элементов друг с другом и сопровождаются объяснениями наблюдаемых закономерностей и различий.

В качестве примеров рассматриваются, в основном, те неорганические соединения, которые наиболее часто встречаются в быту и в окружающей среде, с указанием (где нужно) токсичности и экологической опасности этих веществ.

Чтобы достичь большей логической связанности материала, сведения о применении соединений, как правило, не выделяются отдельным разделом, а приводятся непосредственно в тексте, в котором характеризуются свойства этих веществ, чтобы показать, как только что описанные свойства используются на практике.

Данное пособие может быть рекомендовано в качестве вспомогательного средства для учащихся 9 класса средней общеобразовательной школы, а также как методическая разработка учителям химии.

© Раиса Борисовна Николаева.

© Заочная естественнонаучная школа Управления образования администрации Красноярского края при Сибирском федеральном университете

Список сокращений и обозначений

E^0 – окислительно-восстановительный потенциал,
 $E_{a.c.}$ – энергия активного состояния,
e – электрон,
 δ – реальный (эффективный) заряд атома в соединении,
 I – потенциал ионизации,
 F – энергия сродства к электрону,
 K – константа равновесия,
 K_d – константа диссоциации,
 pH – водородный показатель,
 Z – заряд ядра,
БГ – благородный газ,
БМ – благородный металл,
БЭ – благородный элемент,
ДВ – дисперсионные взаимодействия,
др. – другие,
КС – комплексное соединение,
к.ч. – координационное число,
М – металл,
ММС – межмолекулярные силы,
НЭП – несвязывающая электронная пара,
н.у. – нормальные условия,
об.у. – обычные условия,
ОВР – окислительно-восстановительные реакции,
ст.ок. – степень окисления,
 T – температура по шкале Кельвина,
т.е. – то есть,
т.к. – так как,
т.н. – так называемое,
т.о. – таким образом,
т.п. – тому подобное,
т.пл. и т.кип. – температуры плавления и кипения по шкале Цельсия,
ХС – химическая связь,
ЩМ – щелочные металлы,
ЩЗМ – щелочноземельные металлы,
Э – элемент,
ЭО – электроотрицательность.

Глава 1. Введение

...Химики – это те, кто на самом деле понимают мир, то многообразие веществ, которыми он богат...

Лауреат Нобелевской премии Л. Полинг

1.1. Периодическая система

Неорганическую химию часто определяют как химию элементов и образуемых ими простых и сложных соединений, поэтому она – **основная** база тех наук, которые имеют дело с веществами, в частности, биологии, медицины, археологии и т.п.

А с другой стороны, **основу** самой неорганической химии составляет **Периодическая система** Д.И. Менделеева, которая является математическим описанием открытого им **Периодического закона**. Его **современная** формулировка: свойства элементов, а **потому** и свойства их соединений находятся в **периодической** зависимости от **заряда ядра** [7]¹.

Напомним, что элемент (Э) – это вид атомов, имеющих **одинаковый** заряд ядра. Причем, если при «сборке» атома из ядра и электронов (**e**) последний **e** «сидит» на атомную орбиталь (АО) типа s-, т.е. s-орбиталь, то получаем s-элемент, если на p-орбиталь (p-АО), то – p-Э. Аналогично определяются d- и f-элементы.

Днем рождения Периодической системы считается 18 февраля 1869 года, когда Менделеев составил первый вариант периодической таблицы, включившей 56 из 63 известных в то время элементов.

Подчеркнем, что таблица является наглядным изображением **Периодической системы**. Поэтому система **одна**, а вариантов таблиц, составленных разными авторами, известно уже более 600.

Химики наиболее часто используют **короткопериодный** вариант, предложенный Менделеевым (но включающий все открытые к настоящему времени элементы²). Этот вариант наиболее полно представляет сходство свойств разных Э, т.к. в нем каждая группа состоит из двух подгрупп: **главной**, включающей s- и p-элементы (подгруппа А), и **побочной**, в которую входят d-Э (подгруппа Б). А поскольку **номер** группы, как правило, равен числу валентных электронов, то объединение элементов главной и побочной подгрупп в одну группу подчеркивает **сходство** их свойств, в частности, одинаковое значение **высшей** степени окисления.

Распределение по группам – это распределение по вертикали, а в горизонтальном направлении Э в таблице располагаются по **периодам**.

Каждый период начинается с элемента, на валентном уровне которого всего один **e** (значит, электронная конфигурация атомов ns^1) – это водород и все щелочные металлы (ЩМ), т.е. s-Э I группы. Завершает же 1-й период – гелий (конфигурация ns^2), а каждый из остальных периодов – p-элемент, имеющий 8 валентных электронов (ns^2np^6). Эти завершающие Э называются благородными элементами (БЭ) и составляют VIIIA подгруппу.

В 1-ом периоде имеется всего два Э, во 2-ом и 3-ем – по 8, в 4-ом и 5-ом – по 18, и в 6-ом – 32; 7-ой период еще не завершен: пока он содержит 30 элементов, поиски остальных (точнее попытки их синтеза) продолжаются. И в этих поисках помогает Периодическая система Менделеева.

¹ Здесь и далее в квадратных скобках указан порядковый номер литературы в списке, приведенном в конце данного пособия.

² В 2004 году получили 116-ый химический элемент.

Ее значение трудно переоценить. По словам Бора Периодическая система является фундаментальным обобщением, не имеющим себе равных. Благодаря этой системе химия стала стройной наукой со своей внутренней **логикой** и **структурой**.

Поэтому изучение неорганической химии – это, прежде всего, постижение **закономерностей** в изменении свойств элементов и, как следствие, свойств их соединений по периодам и группам. И лишь во вторую очередь знание химии означает владение **фактическим** материалом. (Что в полном объеме практически невозможно, т.к. уже получено более 20 млн. веществ и каждый день синтезируют новые.)

Очень интересно о «жизни» соединений написано в газете «Химия»: «В удивительной стране Химии живут разные народы – классы веществ. Причем каждое соединение имеет свой характер. Бывают простые, сложные и очень сложные; спокойные, беспокойные и просто буйные; ядовитые и безвредные, полезные и очень полезные, вкусные и безвкусные; имеющие разные взгляды на **отношение** друг к другу, но живущие по общим химическим законам; давайте войдем в этот мир отношений». Давайте **действительно войдем**, то есть поймем законы, по которым «живут» вещества. А чтобы это понять, нужно, прежде всего, хорошо знать основные характеристики **атомов**, т.е. химию **элементов**.

1.2. Основные свойства элементов

1.2.1. Характеристики изолированных атомов

К этим характеристикам относится, прежде всего, **заряд ядра** (Z), а значит, число электронов в атоме элемента и, следовательно, конфигурация его **валентного слоя** (т.е. слоя, орбитали которого образуют химические связи (ХС) [7]).

Подчеркнем, что валентный слой элемента – это **не всегда только внешний** уровень. Рассмотрим почему.

В любом атоме электроны стремятся (из-за притяжения ядром) попасть на орбиталь с **минимальной** энергией, но при условии обязательного выполнения принципа Паули (на одной орбитали – **не более двух e**).

Энергия же орбитали характеризуется т.н. **квантовыми числами** [9], в частности, **главным (n)**, равным **номеру периода**, в котором находится элемент; а также **орбитальным** числом (**l**), характеризующим **форму орбитали**. Для s-орбитали (сферической формы [7]) значение **l** равно **нулю**, для **каждой** из трех p-орбиталей (гантелевидных [7]) – **единице**, а для каждой из пяти d-орбиталей (более сложной формы [9]) – **двум**.

Причем энергия орбитали тем ниже, чем меньше сумма $n+l$, а при **равной** сумме – чем меньше величина n (см. табл. 1).

Таблица 1. Порядок роста энергии орбиталей (слева направо).

Орбиталь	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5

Если внимательно ознакомиться с данными таблицы 1, то становится понятным, почему при переходе от Ar к K (а значит, от 3-его периода к 4-ому в таблице Менделеева) заполняется электронами не 3d-, а 4s-орбиталь. А после Ca – не 4p-подуровень, а все пять 3d-орбиталей (от Sc до Zn), т.е. **дополняется** электронами **предвнешний** (третий) **уровень**.

И лишь потом (при переходе к Ga) **e** заселяют 4p-орбиталь **внешнего** уровня. Аналогичное наблюдается в 5-ом и 6-ом периодах. (Убедитесь в этом сами по таблице Менделеева.)

Как следствие указанного порядка заполнения, у всех d-элементов **валентными** являются орбитали не только **внешнего** электронного³ уровня, но и d-орбитали **предвнешнего** уровня. Что и требовалось показать.

Подчеркнем, что орбитали могут быть **валентными** (т.е. **способными** участвовать в формировании ХС), если их электроны **достаточно слабо** связаны с ядром. А это **e внешнего** уровня. Но поскольку **предвнешний** d-подуровень заполняется **после** внешней s-орбитали, следовательно электроны на этих d-орбиталях удерживаются ядром примерно **так же** непрочно, как и внешние s-e. И потому данный d-подуровень является **валентным**.

Главные характеристики изолированного атома элемента (кроме Z):

- **атомный радиус** r (равный радиусу внешней электронной (т.е. содержащей хотя бы один **e**) орбитали [7], [9]),
- **потенциал ионизации** I (энергия, которая затрачивается на **отрыв** от атома его (т.е. «своего») наименее прочно связанного **e**),
- **энергия сродства** к электрону F (она выделяется, когда «**чужой**» **e** **присоединяется** к атому),
- **электроотрицательность** [7],
- **потенциальная валентность**.

Электроотрицательность (ЭО) характеризует способность Э перетягивать на себя т.н. **связывающую электронную пару** (т.е. осуществляющую ХС данных двух атомов). А поскольку эта пара обычно состоит из «своего» и «**чужого**» **e**, то значение ЭО (абсолютное) можно рассчитать по формуле: $ЭО = (I + F) / 2$.

Чаще пользуются **относительными** величинами ЭО, т.е. шкалой Полинга [7], в которой ЭО лития принята за 1, а $ЭО(F)=4$.

Как правило, чем **больше** Z атома Э и меньше его r, тем **выше** (в соответствии с законом Кулона) значения I, F и, следовательно, ЭО данного элемента.

Потенциальная валентность (ПВ) атома Э отражает его **максимальную** способность формировать ХС. Численно ПВ равна **количеству всех валентных орбиталей**. Так, потенциальная валентность водорода, имеющего одну валентную орбиталь, равна единице (записывается $ПВ(H)=1$), т.е. водород **одновалентен**. Для любого из элементов 2-го периода $ПВ=4$, т.е. они **четырёхвалентны**, ибо для образования ХС могут использовать 4 орбитали (одну s- и три p-). Для 3-го периода $ПВ(Э)=9$, т.к. у них кроме s- и p- есть еще 5 d-АО на валентном уровне. И т.д.

1.2.2. Характеристики Э в составе соединений

Вначале рассмотрим, почему ПВ данного элемента равна числу **всех** его валентных орбиталей, причем независимо от того, сколько из них содержат по одному электрону, сколько – по **2e**, а сколько АО являются свободными (т.е. пустыми).

Дело в том, что при формировании соединений из атомов химические связи могут формироваться не только **спариванием** неспаренных электронов, т.е. по **обменному**⁴ механизму, описанному ранее [7], но и по **донорно-акцепторному механизму** (сокращенно: ДАМ).

Суть ДАМ заключается в том, что один из двух атомов, образующих данную ХС, использует орбиталь с **готовой** электронной парой, которую он **предоставляет**

³ Внешним электронным уровнем для каждого атома (в невозбужденном его состоянии) является уровень, наиболее удаленный от ядра, но еще заполненный электронами (хотя бы одним).

⁴ По сути атомы, образующие ХС, **не обмениваются** электронами, а **обобществляют** их.

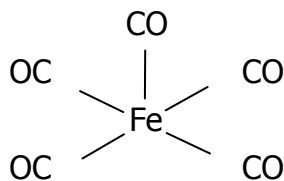
на **свободную** орбиталь второго атома. Поэтому 1-ый атом называется **донором** (как и человек, дающий свою кровь), а 2-ой – **акцептором**, т.е. принимающим⁵.

Рассмотрим, как эти механизмы реализуются. Например, сформируем молекулу оксида углерода (II), т.е. CO, из атомов углерода и кислорода. Оба эти элемента относятся ко 2-му периоду и, значит, ПВ(C)=ПВ(O)=4. Энергетические диаграммы их валентного слоя соответственно:



Судя по диаграммам, данные элементы могут образовать между собой **две** ХС по **обменному** механизму, используя два **неспаренных e** каждого Э. Кроме того, кислород (донор) способен предоставит электронную пару, находящуюся на третьей его p-орбитали, на свободную p-АО углерода (акцептора). Именно так (по ДАМ) формируется **третья** связь в молекуле CO. Таким образом, и C, и O в данном оксиде используют по **три** из своих **четырёх** валентных орбиталей.

Однако и 4-ую АО (с парой s-e) каждый из них (в качестве донора) может предоставить на образование ХС. Как, в частности, углерод в молекуле Fe(CO)₅. Она получается из 1 атома железа и 5 молекул CO. Ее графическая формула:



Здесь пары s-электронов атомов C (каждой из 5 частиц CO) предоставлены на **свободные** орбитали [12] атома железа (энергетическую диаграмму его валентного слоя – см. раздел 7.4.1). Таким образом, в данном веществе углерод использует все свои **четыре валентные АО**.

Итак, **любая** валентная орбиталь Э способна участвовать в образовании ХС. А именно: если она свободна, то может акцептировать пару e от атома, с которым формирует ХС; если содержит 2e, то способна донировать их на свободную АО другого атома; а если имеет неспаренный e, то связь может образоваться по обменному механизму. Вот почему ПВ определяется числом **всех** валентных орбиталей!

Однако, как мы видели на примере оксида углерода (II), ПВ атомов в соединениях может использоваться не полностью, а лишь **частично**. Такая **проявленная валентность** элемента (обозначим ее буквой В), т.е. **практически реализованная** в конкретном веществе, – одна из характеристик Э **в составе** соединения.

Значение В ориентировочно [9] определяют как **сумму кратностей** [7] всех ХС, образованных данным атомом в данном соединении. Так, в молекуле CO оба элемента трехвалентны, т.е. В(C)=В(O)=3. А в Fe(CO)₅ углерод уже **четырёхвалентен**, в то время как кислород остается **трехвалентным**.

Очевидно, величина В не может быть больше значения ПВ, а лишь равной ПВ или (чаще) меньше его (примеры приведите сами).

⁵ На латинском языке «donare» означает «дарить», а «acceptor» – «приемщик».

Отметим, что иногда **одна** орбиталь участвует в образовании **двух** ХС, и в этом случае кратность каждой из таких связей считается равной 0,5. Например, возьмем молекулу H_2F_2 . Ее графическая формула: $H - F \cdots H \cdots F$.

Здесь водород на левом конце молекулы связан с атомом фтора **ординарной** [7] связью, т.е. кратность ХС равна единице и, значит, $V(H)=1$.

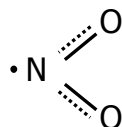
В случае **центрального** атома водорода единственная его валентная орбиталь образует **две** химические связи с двумя атомами F; значит, кратность каждой из этих ХС равна 0,5 (поэтому они изображены пунктиром), а $V(H)=0,5+0,5=1$.

Итак, оба водорода в H_2F_2 **одновалентны**, хотя образуют **разное** число ХС.

К характеристикам элемента **в составе вещества** (кроме числа сформированных ХС, их кратности и значения V) относятся также следующие величины:

- **координационное число** (к.ч.), т.е. число атомов, с которыми Э образует ХС;
- **степень окисления** (ст.ок.) элемента [7];
- **эффективный** (реальный) **заряд** Э (δ) [7];

Подчеркнем, что иногда значения указанных характеристик **численно совпадают**. Однако они отражают **разные** стороны состояния элемента в соединении, поэтому **не сводимы** одна к другой. Это видно из сравнения данных таблицы 2. Например, возьмем молекулу оксида азота (IV), т.е. NO_2 . Ее **структурная**⁶ формула:



Здесь кратность каждой связи равна 1,5, значит, $V=3$, в то время, как к.ч. азота в данной молекуле составляет 2, а число химических связей (ЧХС), которые N образует с атомами O, равно **четырем**. (В структурной формуле NO_2 две из ХС (ординарные) изображены **сплошной** чертой, а две другие (с кратностью 0,5) – **пунктирной**.)

Таблица 2. Характеристики атома азота в составе разных частиц (ПВ=4).

Частица	ЧХС	V	к.ч.	ст.ок.	Знак δ
N_2	3	3	1	0	0
NH_4^+	4	4	4	-3	минус
NO_2	4	3	2	+4	Плюс

1.3. Нахождение в природе. Способы получения простых веществ

Потенциальные возможности химического превращения и изменения природных веществ в интересах человека поистине безграничны!

З. Поллер

В природе, как правило, элементы образуют наиболее **стабильные** формы, т.е. находятся в **устойчивых** ст.ок. и соединены с теми Э, которые обеспечивают данную устойчивость.

При этом вещества, имеющие **достаточно ионные** связи, чтобы являться **растворимыми**, накапливаются, в основном, в **гидросфере** (реки, моря, океаны и т.п.). Напротив, соединения с преимущественно **ковалентной** связью и прочной

⁶ Структурные формулы, в отличие от графических, отражают не только число и кратность ХС, но и **форму** молекул, т.е. **пространственное расположение** атомов относительно друг друга.

кристаллической решеткой составляют большую часть **литосферы**⁷ (земной коры), **летучие** же вещества (какие типы связей в них?) присутствуют в **атмосфере**.

Если элемент образует **стабильное простое** соединение, то оно, как правило, встречается и в природе. В таком случае промышленные способы его получения – это очистка данного вещества от примесей или выделение его из смеси. Часто такие операции осуществляют с помощью физических методов. Например, при получении N_2 и O_2 применяют ректификацию воздуха (см. раздел 4.1).

Из **сложного** соединения в зависимости от **знака** ст.ок. целевого элемента, простое вещество получают или **окислением** (при **отрицательной** ст.ок. Э) или **восстановлением** (если ст.ок. элемента **положительна**).

При этом в промышленности стараются использовать достаточно дешевые реагенты. Так, для восстановления металлов (например, железа) из **оксидных** руд (Fe_3O_4) чаще берут уголь (кокс).

Не оксидные руды обычно предварительно переводят в **оксиды**. С этой целью карбонаты **разлагают нагреванием**, а сульфиды «обжигают», т.е. **прокаливают** в присутствии **кислорода**, обычно O_2 воздуха. (При этом, например, NiS переходит в NiO .)

Многие простые вещества получают **электролизом** раствора или расплава соответствующих сложных соединений (при этом **катод** является восстановителем, а **анод** – окислителем) [8]. Например, электролизом расплава $NaCl$ выделяют Na^0 (на катоде) и Cl_2 (на аноде).

В зависимости от долей вклада ХС и ММС в построение структуры веществ различают следующие четыре типа кристаллических решеток.

1) **Молекулярные** – в узлах таких решеток расположены **молекулы**, внутри которых действуют химические связи, а между собой молекулы соединены **только** с помощью ММС. К ним относится, например, решетка твердого оксида углерода (IV)⁸, в ее узлах находятся молекулы CO_2 .

2) **Волокнистые** решетки – они построены из **волокон** (цепей), в которых атомы образуют друг с другом ХС; а между волокнами действуют ММС. Такую решетку имеет карбин (это одно из простых веществ⁹ углерода [9]¹⁰).

3) **Слоистые** кристаллические решетки – в них между слоями осуществляются ММС, а в самих **слоях** атомы связаны с помощью ХС. Пример: решетка графита (другого простого вещества углерода [9]).

4) **Координационные** решетки – в них все атомы соединены только **химическими** связями. Напомним [7], что ХС могут быть следующих трех видов:

- **ковалентные** (образованы в результате обобществления связывающих электронов **двумя** соседними атомами вещества),

⁷ Соединениями с ионной связью являются и т.н. **осадочные** породы литосферы (например, каменная соль), формирующиеся из **гидросферы** за счет испарения воды (в результате чего образуются **пересыщенные** по тому или иному веществу растворы).

⁸ Его называют также «сухим льдом», т.к. при обычных условиях он переходит из твердого состояния в газообразное, **минуя жидкое**.

⁹ Напомним, что к **сложным** относят вещества, состоящие из **разных** элементов, а к **простым** – из **одинаковых**. (Определение элемента – см. сноску 5.)

¹⁰ Здесь и далее в квадратных скобках указывается номер, под которым пособие приведено в списке литературы, помещенном в конце данной работы.

- **металлические** (когда связывающие электроны обобществляются **всеми** атомами кристалла).
- **ионные** (связи между положительно и отрицательно заряженными частицами (**ионами**) данного соединения),

Отметим, что в решетках трех первых видов роль ХС обычно выполняют **ковалентные** связи, а в четвертом случае – возможен любой вид ХС. Причем в зависимости от того, вклад какой ХС преобладает, координационные решетки могут быть или **ковалентными** (как у алмаза – еще одно простое вещество С [9]), или **металлическими** (как у металлов (М)), или **ионными** (пример – NaCl).

Напомним [7], что **чисто ковалентные** связи **бывают** и в молекулах (например, в H_2), и в кристаллах (в алмазе). В то же время **чисто** ионных и **чисто** металлических связей и соответствующих решеток нет, т.к. в них обязательно присутствует определенная **доля ковалентности**.

И чем эта доля больше, тем, как правило, выше устойчивость **ионных** соединений к распаду на ионы (например, при растворении в воде), а **металлов** – к разрыву на атомы, поэтому, в частности, тем выше их температура плавления ($t_{пл.}$).

Отметим, что вещества с большой долей **металлическости** являются **пластичными**, а с **преимущественно** ионной или ковалентной решеткой – **хрупкими**. Это объясняется следующим.

Возьмем ковалентную кристаллическую решетку. Так как ковалентные связи **направлены** (рис. 1а), то при ударе, вызывающем сдвиг одного слоя атомов решетки относительно другого, эти связи рвутся, а новые ХС не успевают образоваться (рис. 1б). В результате чего материал разрушается по **плоскости сдвига** (на рис. 1 ее проекция изображена пунктирной линией). Поэтому алмаз, имеющий ковалентную решетку, хотя и твердейший материал при действии **плавных** нагрузок, но при **резком** воздействии (ударе) разваливается на куски.

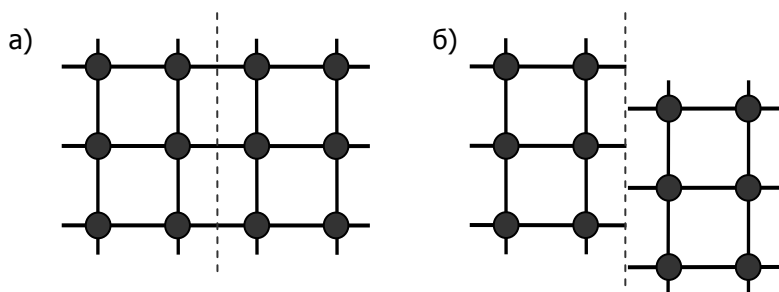


Рис. 1 Деформация сдвига в ковалентной решетке.

Рассмотрим теперь **ионную** решетку (рис. 2а). В ней положительно и отрицательно заряженные частицы расположены в шахматно-объемном порядке, а при сдвиге **одноименные** заряды оказываются друг против друга (рис. 2б) и, **расталкиваясь**, тоже вызывают разрушение решетки по плоскости сдвига.

Что же происходит **при деформации металлов**? Напомним [7], что в них сравнительно свободные электроны, притягивая своим **отрицательным** зарядом **катионы** М, связывают их в единый кристалл (рис. 3а).

Поскольку металлические связи **ненаправлены**, то при любом положении катионов, в том числе при их **смещении** относительно друг друга (под действием удара), свободные электроны все равно **непрерывно** осуществляют связь между ними (рис. 3б). Как следствие, решетка М при ее деформации остается целой, хотя форма куска металла от удара меняется – он сплющивается.

Однако есть и **хрупкие** М. (Например, хром при ударе молотком раскалывается на куски.) Это объясняется слишком большой долей **ковалентности** в решетке подобных металлов [7].

В то же время достаточно **пластичные** М (т.е. с высокой долей **металличности**) допускают столь значительные смещения в своей решетке без разрыва ХС, что их можно вытягивать в длинную проволоку (например, 1 г золота (чемпион среди М по пластичности) – в невидимую глазом трехкилометровую нить).

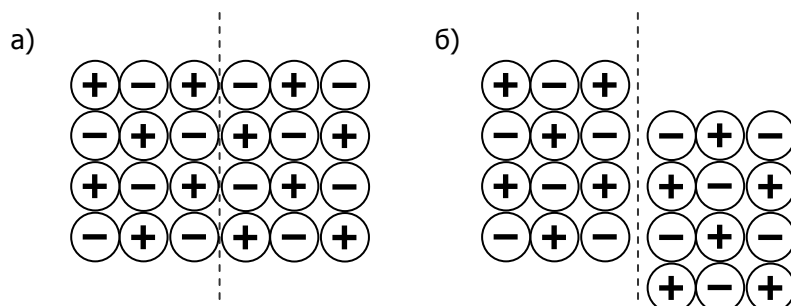


Рис. 2 Деформация сдвига в ионной решетке.

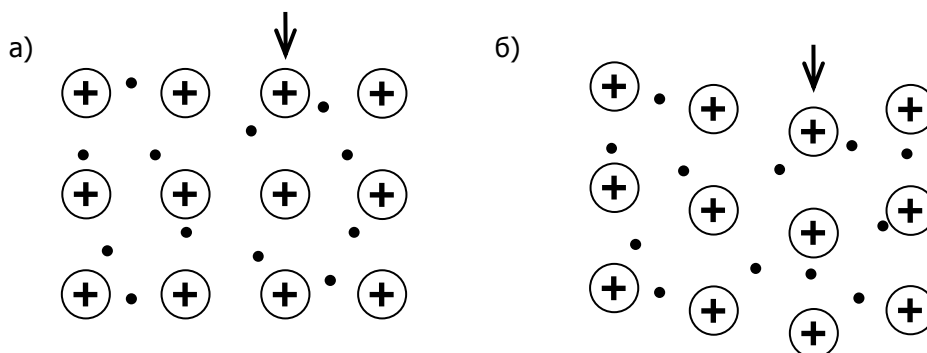


Рис. 3 Деформация сдвига в М (стрелка указывает центр приложения силы).

Глава 2. Водород

2.1. Распространенность водорода

Восходит новая звезда,
Всех ослепительней она.
Недвижна темная вода,
И в ней звезда отражена.

А. Блок «Незнакомка»

Водород (H) – **первый** элемент Периодической таблицы, т.е. электронная конфигурация H – $1s^1$, а его ядро – это лишь один протон! Вследствие своей **простоты** водород в Космосе является **самым распространенным** Э (90% вещества Вселенной). Это и звезды, и межзвездная среда, и газовые туманности...

Большинство звезд начинает свой жизненный путь в виде газового водородного шара. Проходят миллионы лет, и H внутри звезды «выгорает», переходя в другие более сложные элементы. За счет этого светит и Солнце, 70% массы которого составляет водород. (Солнцу светить, по расчетам ученых, еще 30 млрд. лет.)

На Земле водород по распространенности занимает **четвертое** место. Его **кларк**¹¹ (т.е. молярная доля среди других Э в природе) равен 3%. Причем формы нахождения H на Земле – это, в основном, вода и органические соединения¹².

2.2. Сходство водорода с другими элементами

Вследствие того, что водород имеет **один** валентный электрон, его можно отнести к IA подгруппе Периодической таблицы, т.е. к **щелочным металлам** (ЩМ).

С другой стороны, поскольку на **первом** уровне атома может находиться **два** е, то частице H до завершения уровня не хватает **одного** электрона, что делает водород похожим на **галогены** (Г), относящиеся к VIIA подгруппе.

Кроме того, H обнаруживает сходство с **углеродом** (из IVA подгруппы), в частности, **близки** значения их ЭО: 2,1 у H и 2,5 у C (по шкале Полинга – см. раздел 1.2.1). Причем эти ЭО имеют **среднюю** величину. Как следствие, водород и углерод одинаково (и очень!) склонны к образованию **ковалентных** связей [8]. (Именно поэтому они **вместе** дают многочисленные органические соединения.)

Таким образом, видимо, имеет смысл поместить H в одну длинную клетку, расположенную над **всеми подгруппами** с IA по VIIA.

Рассмотрим подробнее, в чем проявляется сходство водорода с Г и со ЩМ.

2.2.1. Сходство с галогенами

(1) Роднит водород с Г (и одновременно резко отличает его от ЩМ) **сравнительно высокая** электроотрицательность H. (Сравним, у лития ЭО равна 1, в то время как у водорода, напомним, – 2,1, а у иода – 2,5.) В результате чего атомы H друг с другом образуют не металлическую связь, как ЩМ, а **ковалентную**. А т.к. она **направлена** и **насыщаема** [7], то при одном неспаренном электроны могут сформироваться лишь **двухатомные** молекулы H_2 , как и в случае галогенов (G_2).

(2) И водород, и галогены, стремясь завершить валентные подуровни своих атомов, проявляют **окислительные** свойства. Однако H из-за малого Z ядра имеет меньшее значение F, чем даже иод и, кроме того, связь H–H – самая прочная среди

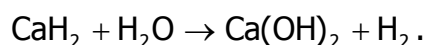
¹¹ Термин «кларк» введен в честь ученого Кларка, который впервые еще в 1884 году оценил распространенность ряда элементов на Земле.

¹² Вещества названы **органическими**, поскольку главным образом из них построены ткани **организмов** (и растительных, и животных), а основные элементы, входящие в органические соединения, – это углерод и водород.

ординарных ХС. Поэтому H_2 как окислитель слабее, чем G_2 . (Сравним: $E^0(H_2 / H^-) = -2,23 \text{ В}$, а даже у иода $E^0(I_2 / I^-) = 0,53 \text{ В}$ [8].) Как следствие, водород реагирует лишь с достаточно **сильными** восстановителями; такими, как, например, ЩМ и щелочно-земельные металлы (ЩЗМ):



(3) Продукты данных реакций (они называются гидридами) – твердые вещества, имеющие **ионную решетку**, как и галиды (в частности, хлориды $NaCl$ или $CaCl_2$). Но гидриды (в отличие от галидов) **очень сильные** восстановители. Поскольку H^- слишком слабо удерживает **электрон** (из-за сравнительно малого F атома водорода). Вследствие чего гидриды (но не галиды!) при обычных условиях (об.у.) окисляются даже водородом воды:



Эту реакцию используют для получения H_2 (например, в полевых условиях). А также чтобы осушать газы (т.е. очищать их от влаги), для чего газы пропускают через трубку с гранулами (мелкими кусочками) гидрида кальция.

2.2.2. Сходство со ЩМ

(1) Водород и щелочные металлы имеют **одинаковые** конфигурации внешнего электронного уровня (s^1) и, как следствие, **похожие** атомные спектры.

(2) Со ЩМ водород объединяет способность **отдавать е** и, значит, **восстанавливать** другие элементы. Однако, из-за малого радиуса¹⁴ атома H (и, как следствие, большого значения его I и высокой энергии атомизации H_2) водород как восстановитель **гораздо слабее**, чем ЩМ (сравним: $E^0(H^+ / H_2) = 0,00 \text{ В}$, а, например, $E^0(Na^+ / Na) = -2,71 \text{ В}$). Поэтому реагируют с H_2 лишь **достаточно** сильные окислители (из простых веществ это G_2 , O_2 , N_2 и S).

Отметим, что реакции синтеза хлороводорода и аммиака:



используются в промышленности (см. разделы 3.4.2 и 5.3.1).

Имея дело с водородом на практике, следует помнить, что смесь его с O_2 , содержащая от 7 до 67% (об.) H_2 , **взрывоопасна** (причем взрыв может произойти от искры или при контакте с нагретым предметом). В то же время струя чистого водорода **спокойно** горит в кислороде. (Продукт и взрыва, и горения одинаков – вода.)

Дело в том, что при горении скорость реакции **сравнительно** небольшая и определяется **быстротой** смешивания H_2 и O_2 на **поверхности** водородной струи. А в **смеси** H_2 и O_2 молекулы **уже максимально** перемешаны, поэтому скорость процесса **многократно** выше¹⁶. Благодаря **восстановительным** свойствам, водород (как и ЩМ) вытесняет металлы из их оксидов (раскаленных)¹⁷, образуя воду. Это используется в металлургии, например, при получении железа из руды Fe_3O_4 .

¹³ В ОВР [7] на 1-ом месте записывают восстановитель, а на 2-ом – окислитель.

¹⁴ Чем меньше атомный радиус, тем сильнее валентный электрон притягивается ядром и, значит, тем труднее его оторвать от атома [7].

¹⁵ Здесь и далее приводятся лишь схемы реакций, а уравнивать их предлагается самим.

¹⁶ Отметим: если взрыв происходит в **открытом** сосуде, то он сопровождается лишь резким звуком, а если сосуд **герметичен**, то он уже является «бомбой»....

¹⁷ Однако процесс возможен лишь в том случае, если эти оксиды достаточно сильные окислители, т.е. термодинамически [8] **менее устойчивы**, чем образующаяся при реакции вода.

(3) Сходство водорода и ЩМ проявляется также в том, что в водном растворе продукты их окисления присутствуют в виде **однозарядных гидратированных катионов** (в отличие от галогенов – см. раздел 3.4.3).

2.3. Особенности водорода

Если бы элементам за заслуги перед человечеством ставили памятники, то 1-ым был бы водород.

Журнал «Химия и жизнь»

Одна из особенностей водорода состоит в том, что его простое вещество H_2 имеет **минимальную** величину M_r и, значит, является **самым** легким газом (в 14,5 раз легче воздуха, поэтому им наполняют стратостаты, дирижабли и т.п.).

Легкостью водорода объясняется **низкое** его содержание в атмосфере (всего $10^{-4}\%$ (об.)), хотя на Земле постоянно идут процессы образования H_2 . Например, при разложении органических веществ без доступа воздуха. Выделяется он и во время извержения вулканов, при бурении нефтяных скважин (в составе природного газа), а также зелеными листьями растений (при их дыхании).

Однако, почти весь водород улетучивается на высоту примерно 100 км, где H_2 атомизируется и ионизируется до H^+ , пополняя т.н. «протонный пояс» Земли. (Именно порывы «протонного ветра» (считают ученые) являются причиной северных сияний, а также радиопомех.)

Другой особенностью водорода является то, что энергия связи Н–Н (как отмечалось выше) **очень велика** – составляет 435 кДж/моль. Это объясняется тем, что в H_2 **единственные** 2 электрона двумя «голыми» ядрами притягиваются **особенно сильно**, а значит, **прочно** фиксируются между ними.

Как следствие: а) для реакций с участием H_2 высока **энергия активного состояния** $E_{a.c.}$ [8], т.е. процессы могут идти лишь в достаточно **жестких** условиях. Например, сероводород (H_2S) образуется при пропускании струи водорода над **кипящей** серой. Таким образом, H_2 не только термодинамически, но и **кинетически** [8] **пассивнее**, чем G_2 или ЩМ.

б) из-за большой прочности и, как следствие, **жесткости** связи Н–Н молекулы водорода (неполярные!) обладают **незначительной** поляризуемостью. А значит, способны лишь к **очень слабым** дисперсионным взаимодействиям (ДВ) [8] с другими частицами, в том числе, с молекулами растворителей. Поэтому **ничтожна растворимость** H_2 не только в воде, но и в органических жидкостях [8].

в) особенно слабы дисперсионные взаимодействия молекул водорода **между собой** (?)¹⁸. К тому же, частицы H_2 из-за их малой M_r крайне подвижны (наиболее подвижные среди всех молекул!). И потому требуется **особенно глубокое** охлаждение для сжижения¹⁹ водорода. Как следствие (и ничтожной величины ДВ, и минимального значения M_r), H_2 имеет самые **низкие** (после гелия²⁰) температуры кипения (т.кип.) и плавления (т.пл.): $-252,2^\circ C$ и $-259,1^\circ C$ соответственно. Это использу-

¹⁸ Вопрос в скобках означает, что объяснение изложенному факту или явлению уже было в данном пособии раньше или в работах [7] и [8], поэтому следует вспомнить его или прочитать заново.

¹⁹ Сжижение происходит, если **энергия связи** между молекулами **выше**, чем **энергия** их беспорядочного (теплового) **движения**.

²⁰ Молекулы гелия **одноатомны**, имеют устойчивую конфигурацию $1s^2$ и **меньший** (чем у водорода) атомный радиус из-за **большого** (в 2 раза) заряда ядра. В результате чего ДВ между атомами He **слабее**, чем между H_2 , поэтому т. кип. гелия **ниже** ($-269^\circ C$), хотя его молекулы **тяжелее**.

ется для отделения водорода от других газов (исключая гелий) **снижением** температуры, достаточным для вымораживания всех веществ, кроме H_2 .

Третья особенность водорода состоит в том, что, в отличие от иных катионов, H^+ **не имеет электронов**. Следствием этого является следующее:

а) ион H^+ , приближаясь к другим атомам, не испытывает **межэлектронного отталкивания** (ибо нечем отталкиваться от **e** другого элемента). Поэтому положительно заряженный водород одной молекулы может образовать **дополнительную** прочную связь с атомом Э соседней молекулы, если этот атом **достаточно отрицательно** заряжен. Как, например, F, O или N в соединениях HF, H_2O и NH_3 соответственно (а также в органических веществах, содержащих эти элементы). Такие связи **между** молекулами называются **водородными**. Они **направлены, насыщаемы** и значительно **прочнее**, чем ММС.

б) являясь «голым» протоном, H^+ имеет повышенную **электрофильность** (т.е. любовь к **e**). Поэтому в соединениях, в частности, в кислородосодержащих кислотах, в значительной степени перетягивает электроны на себя (что на рисунке 1 отражено стрелками). Это, во-первых, **ослабляет** связи в **анионе**, а во-вторых, делает его **несимметричным**, а потому менее **устойчивым**. Такое явление называют **поляризующим действием** катиона на анион или **поляризацией**.

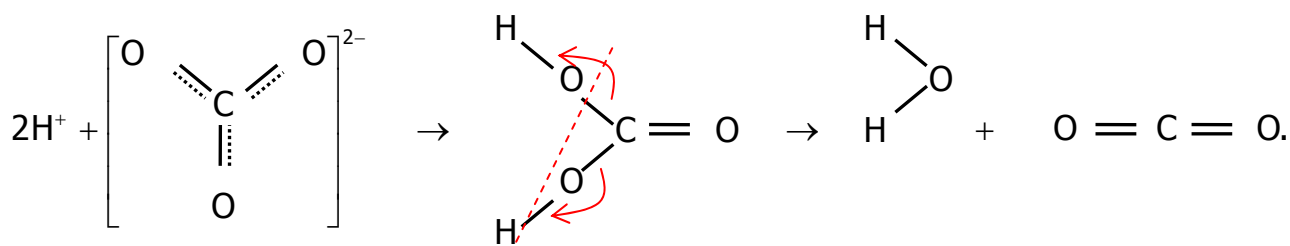
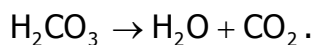


Рис. 1. Поляризующее действие протонов. (Стрелками показано смещение электронов, а пунктиром обозначена линия разрыва связей.)

В частности, из-за сильного поляризующего действия H^+ на карбонат-анион угольная кислота настолько нестабильна, что существует только в разбавленных растворах, а при попытке выделить ее в свободном состоянии полностью **распадается** на оксиды (механизм распада показан на рис. 1):



В то же время карбонат натрия (Na_2CO_3) даже плавится (при $858^{\circ}C$) без разложения, т.к. Na^+ **очень слабо** поляризует анион, ибо ЭО натрия (0,9), **гораздо меньше**, чем ЭО водорода (2,1). Другие металлы тоже имеют ЭО ниже, чем H, и это одна из причин, по которой **соли более устойчивы**, чем соответствующие **кислоты**.

2.4. Получение водорода. Водородная энергетика

- Что же будут сжигать вместо угля?
- Воду – ответил Сайрес Смит, – но разложенную на свои составные элементы при помощи электричества, которое к тому времени превратится в мощную и легко используемую силу.

Ж. Верн «Таинственный остров»

Как уже говорилось, основные природные запасы водорода на Земле – это **вода** и вся **органическая** материя. В частности, **живущие** растения и они же уже **умершие** (древесина, торф, уголь²¹), а также нефть, природный газ и т.п.

Во всех этих веществах водород имеет наиболее устойчивую для него степень окисления (+1). Поэтому получают H_2 **восстановлением**, и чаще из воды.

В лаборатории можно вытеснить водород из H_2O , например, с помощью ЦМ. Но обычно используют более безопасный (хотя тоже дорогой способ) – взаимодействие цинка с разбавленными растворами кислот:



При этом H_2 образуется на поверхности цинка в виде пузырьков, которые отрываются и всплывают, создавая видимость кипения. Накапливающуюся в растворе соль, содержащую ионы цинка, можно обнаружить, выпарив каплю этого раствора и рассмотрев образовавшиеся кристаллы под микроскопом.

В промышленности используют более дешевые методы получения H_2 , в частности, **электролиз** воды (для хорошей проводимости к ней добавляют, например, серную кислоту.). Менее дорогие способы (и потому чаще используются) – **восстановление** воды метаном или (дешевле) **раскаленным** углем:



Однако, ученые ищут и разрабатывают еще более дешевые методы синтеза H_2 . Например, такие, как **фотолиз** (разложение воды в присутствии катализатора под действием солнечных лучей). Кроме того, пытаются **генетически** изменять растения, в частности, водоросли, чтобы усилить выделение ими H_2 при дыхании.

Эти задачи являются злободневными, т.к. водород не только незаменимый реагент во многих **технологиях**, но и из всех энергоносителей максимально отвечает требованиям, предъявляемым к **современному** топливу.

Рассмотрим эти требования, а также то, насколько водород им отвечает.

1). **Большие запасы.** Запасы водорода на Земле в виде воды практически неисчерпаемы, т.к. при сжигании H_2 они возобновляются.

2) **Высокая энергоемкость.** При сгорании H_2 выделяется 242 кДж/моль. А моль H_2 – это всего 2 г топлива. Поэтому в расчете на 1 г получается в 4 раза больше тепла, чем при сжигании каменного угля.

3) **Безопасность и компактность хранения.** И то, и другое обеспечивается, если хранить H_2 в виде твердого раствора в специальных сплавах (например, на основе титана и железа). К тому же, при **небольшом** нагревании водород выделяется из сплава, причем частично в виде **атомов** H. При сгорании **атомарного** водорода получается значительно **больше тепла**, чем при сжигании **молекулярного** (H_2), т.к. не затрачивается энергия на разрыв очень прочной (раздел 2.3) связи H–H.

4) **Экологическая чистота** (это главное требование). Испытания автомобилей на водородном топливе показали, что их выхлопные газы **чище**, чем засасываемый воздух. В таких странах, как США, Германия, Швейцария, Италия и др., уже используют водород в быту вместо природного газа.

²¹ На **значительное** содержание в угле H (в виде органических соединений) указывает состав коксового газа (получается при нагревании угля без доступа O_2), в котором 55% (по объему) H_2 .

Таким образом, по мнению ученых, мы находимся на пороге **водородной энергетики** (мировое производство H_2 уже составляет несколько миллионов тонн в год, но требуется несопоставимо больше).

В заключение интересно отметить, что молекулы **голубого** пигмента василька и **красного** пигмента мака различаются **по составу** лишь **одним** атомом водорода.

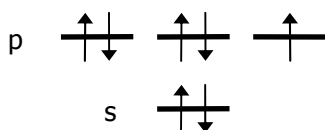
Глава 3. Галогены

3.1. Общая характеристика. Нахождение в природе

Слово «галогены» означает «морерождающие» («солерождающие»), ибо «галос» – это «море» («соль»).

(Переводы с греческого)

К **галогенам** относятся следующие элементы: **фтор** (что по-гречески означает «разрушающий»), **хлор** («желто-зеленый»), **бром** («зловонный») и **иод** («цвета фиалки»). Они являются р-Э VII группы, т.е. их **валентный слой** – s^2p^5 , а его энергетическая диаграмма:



Если не считать VIIIA подгруппу, то каждый галоген в своем периоде имеет **самый высокий** заряд ядра (Z) и **минимальный** атомный радиус (r); а следовательно, **наибольшие** величины потенциала ионизации и энергии сродства к e , а значит, ЭО. Даже у иода ЭО=2,6, а ЭО(F)=4 (максимальное значение!).

По приведенной диаграмме Г видно, что для образования стабильной конфигурации s^2p^6 недостает **одного** электрона. И атомы галогенов, имея **высокие** значения F , **стремятся** принять e (переходя в степень окисления -1), вследствие чего **нулевая** ст.ок. Г (в виде простого вещества G_2) неустойчива.

Кроме того, из-за **больших** значений I атомы галогенов с большим трудом отдают электроны, поэтому **положительные** ст.ок. Г тоже не стабильны.

Итак, **наиболее характерна** для галогенов **ст.ок. -1** . Поэтому именно **в ней** Г находятся в природе – это соли (галиды). Из Г меньше всего на Земле иода (кларк равен $10^{-7}\%$), а больше всего фтора (0,028%); много и хлора (0,026%); F и Cl входят в 17 наиболее распространенных Э. Причем хлор и его аналоги²² чаще встречаются в виде галидов натрия, калия, кальция и магния, т.е. металлов, входящих в восьмерку самых распространенных элементов.

Поскольку галогены в каждом периоде таблицы Менделеева являются **максимально электроотрицательными** Э, то образуют с металлами **самые ионные** связи. Причем достаточно ионные, чтобы большинство галидов М **хорошо растворялось в воде**²³, поэтому они вымываются природными водами из литосферы в **гидросферу**. (Например, средняя соленость океанов 35 г на 1 кг воды, а в т.н. «мертвом море» – 240 г/кг H_2O .)

Благодаря растворимости в природных водах, галиды вовлечены в **биосферу** и являются **жизненно необходимыми** Э для растений, животных и человека.

Так, при недостатке фторид-ионов в эмали зубов развивается кариес. Для его предупреждения в зубную пасту добавляют, например, SnF_2 . Фторируют также питьевую воду (но концентрация анионов фтора в ней не должна превышать 1 мг/л, ибо при их избытке происходит разрушение эмали зубов). Кроме того, советуют больше есть лука и чечевицы, содержащих F в повышенных дозах.

²² Аналоги **данного** элемента – это Э, находящиеся в той же подгруппе, но **ниже** его.

²³ Чем выше ионность ХС в веществе, тем больше величина эффективных зарядов [7] на атомах и тем прочнее связи они образуют с молекулами воды, а как результат, выше растворимость.

Ионы Cl^- входят в состав крови и лимфы. Норма потребления хлорида натрия человеком – 5-10 г в сутки. Она, в основном, обеспечивается при приеме пищи даже без подсаливания. Избыточное же содержание NaCl в организме выводит кальций, способствует гипертонии и, как следствие, склерозу.

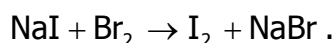
Бромид-ионы содержатся в нервных тканях и регулируют процессы возбуждения и торможения. Поэтому врачи прописывают «бром» (KBr) как успокаивающее, а органические производные Br используются в качестве снотворных. Из растений повышенное содержание бромид-анионов имеют бобовые.

Ионы I^- накапливаются организмом человека в щитовидной железе (60% от **общего** содержания (25 мг)) и регулируют обменные процессы. Чрезмерное потребление соединений иода способствует простудным заболеваниям, т.к. иод пассивирует витамин А. Малые же дозы веществ, содержащих иодид-ионы полезны, их прописывают больным атеросклерозом или гиперфункцией щитовидной железы. Для профилактики этих болезней рекомендуют есть богатые иодом морепродукты.

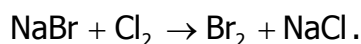
Полезно небольшие количества соединений иода и животным: повышаются удои молочного скота, настриг шерсти овец, а также растет яйценоскость птиц и т.д.

3.2. Получение простых веществ.

Устойчивость Γ в ст.ок. -1 от фтора к иоду **снижается** (из-за роста r). Поэтому, если F^- можно окислить лишь **электротоком**, то I^- даже **бромом**:



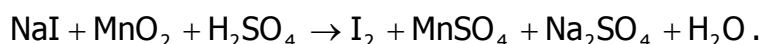
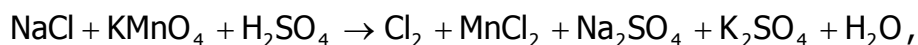
Но в промышленности для синтеза и I_2 , и Br_2 берут **более дешевый** реагент – хлор:



Хлор в свою очередь получают из хлорида натрия **электролизом** его **расплава**, как и F_2 из KHF_2 . Однако с гораздо **меньшим** расходом электроэнергии, поскольку окислить Cl^- значительно легче, чем F^- (?).

Кроме того, хлор образуется **не только** при электролизе расплава, но и **раствора** соли. В случае же фтора можно использовать лишь **расплав**, т.к. при электролизе раствора гораздо легче окисляются анионы воды, чем фторид-ионы [8].

В лаборатории Cl_2 , Br_2 и I_2 получают тоже из галидов. Однако окислитель берут более удобный в обращении (хотя он может быть не очень дешевым), но главное, чтобы его потенциал E^0 был **выше**, чем $E^0(\Gamma_2 / \Gamma^-)$ [8]. Чаще используют соединения марганца в серноокислой среде:



3.3. Физические свойства Γ_2 .

Значения т.пл. и т.кип. простых веществ Γ закономерно **увеличиваются** в подгруппе от F_2 к I_2 из-за роста как M_r , так и **радиуса** атома (последнее приводит к усилению **дисперсионных** взаимодействий между молекулами Γ_2 (?)).

Как следствие, если F_2 и даже Cl_2 при об.у. – **газы** (желто-зеленого цвета), то Br_2 – **жидкость** (красно-бурая), а I_2 – уже **твердое** вещество (темно-фиолетовые кристаллы). Но поскольку иод имеет **молекулярную** решетку (как и другие Γ_2 в

твердом состоянии), то он обладает **летучестью** (если с вечера оставить кристаллик I_2 на столе, то к утру он "исчезает"), а потому способен **возгоняться**²⁴.

При возгонке иод переходит в пары I_2 фиолетового цвета; а при их охлаждении снова образуются кристаллы иода. Этот процесс обычно используют для очистки I_2 от **нелетучих** примесей.

Поскольку молекулы Γ_2 **неполярны**, то растворимость галогенов в воде **небольшая** (например, для хлора – 2,3 л газа в 1 л воды), а в **неполярных** жидкостях – **хорошая** (54,8 л Cl_2 в 1 л тетрахлорида углерода CCl_4). (?)

3.4. Химические свойства Γ_2 . Сложные соединения Γ

Взаимодействие H_2 и F_2 идет даже при $-253^\circ C$, когда фтор – твердый, а водород – жидкий.

Некрасов Б.В.

3.4.1. Галогены как окислители

В периодической таблице значения ЭО s- и p-элементов растут как **слева направо** в периодах (?) (т.е. от ЩМ к Γ), так и **снизу вверх** в подгруппах (?) (в случае галогенов от I к F). Вследствие чего, в этих же направлениях, как правило, **усиливается термодинамическая окислительная** активность их простых веществ [9]; поэтому F_2 – **самый** сильный окислитель ($E^0(F_2/F^-) = 2,87\text{В}$). Он не реагирует лишь с первыми тремя (в таблице Менделеева) благородными газами (БГ).

Хлор же не окисляет все БГ, а также N_2 , O_2 и уголь. Хотя косвенным путем (т.е. с помощью других химических реакций) синтезированы его соединения с N, O и C. В частности, получены **оксиды** хлора во всех **нечетных** ст.ок.: от +1 до +7. (Напишите их формулы (и графические!) сами.)

Бром, в отличие от хлора, не действует на платину, но с золотом дает бромид $AuBr_3$. (Поэтому нельзя работать с Br_2 в золотых украшениях.)

Иод – наиболее пассивный реагент среди Γ_2 , но окисляет при об.у. серу, фосфор, достаточно активные М (алюминий, железо). Однако, если, например, Al при взаимодействии с Br_2 раскаляется добела, то при реакции с I_2 – лишь докрасна.

Разная окислительная способность Γ_2 определяет различные области их применения. Так, F_2 используют как эффективный окислитель ракетного топлива, Cl_2 – для дезинфекции воды, Br_2 – в органическом синтезе, а I_2 (в виде аптечного иода²⁵) – как антисептическое средство для заживления кожных ран.

3.4.2. Взаимодействие Γ_2 с водородом. Получение HCl. Свойства HCl

Водород и термодинамически, и кинетически достаточно пассивное вещество (раздел 2.3), поэтому в реакциях с ним особенно явно видно различие в химическом поведении других соединений, в частности, галогенов. Так, иод (с позиции **термодинамики** наиболее слабый окислитель среди Γ_2) реагирует с H **обратимо** ($K=54,4$ при $425^\circ C$), в то время как другие галогены – практически **необратимо**. Снизу вверх в подгруппе растет и **кинетическая** активность Γ_2 . Например, бром взаимодейству-

²⁴ Возгонка – это переход вещества при нагревании из твердого состояния **сразу** в **газообразное**, минуя жидкое.

²⁵ Представляет собой раствор I_2 в этиловом спирте, но содержит также иодид калия, который резко повышает растворимость иода из-за образования ассоциатов $I_2 \cdot \Gamma$.

ет с H_2 выше 300°C , хлор – на свету при об.у., а фтор – со взрывом даже в темноте. (Продукт HF часто записывают формулой H_2F_2 (?).)

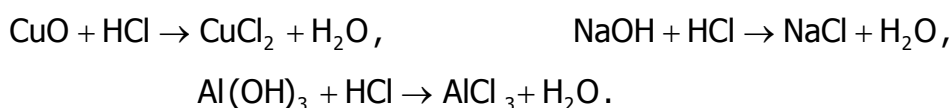
Рассмотрим подробнее реакцию водорода с хлором, имеющую промышленное значение. При об.у. в смеси H_2 и Cl_2 процесс практически не идет, но при **солнечном** облучении молекулы хлора распадаются на **атомы** (очень **активные частицы** (?)), как следствие, резко (до взрыва) возрастает скорость реакции. Однако, если струю H_2 направить в атмосферу Cl_2 и сразу же поджечь, то идет **спокойное (?) горение** (зеленым пламенем). Так получают хлорид водорода в промышленности.

Кипит он при -85°C , т.е., несмотря на **большую** молекулярную массу, **ниже**, чем HF ($+19^\circ\text{C}$). Причина – менее сильные связи (какие?) между молекулами HCl. А далее в подгруппе от HCl к HI значения т.кип. растут (почему?).

Хлорид водорода (как и другие HF), благодаря **полярности** молекул, хорошо растворим в воде: 507 л в 1 л воды (при 0°C), что соответствует массовой доле 45%²⁶. Растворы HF в воде называются **галогеноводородными**²⁷ **кислотами**.

Сила кислот от HF к HI увеличивается, т.к. из-за роста радиуса галогена ослабевает связь H–Г. И, значит, эта связь **легче поляризуется** молекулами воды до **ионной** (с последующей диссоциацией на H^+ и Г^-). Так, $K_d(\text{HF}) = 6,6 \cdot 10^{-4}$, а $K_d(\text{HI}) = 10^{11}$ («чемпион по силе» среди кислот!!!).

Хлороводородная кислота является тоже сильной ($K_d = 1,3 \cdot 10^7$). Она вступает во все реакции, характерные для данного класса веществ. А именно: взаимодействует с M^{28} , стоящими в ряду напряжений левее водорода (уравнение реакции – см. раздел 2.4), с оксидами металлов, со щелочами и малорастворимыми гидроксидами:



А также с солями, если при этом образуется **слабая** кислота или **осадок** хлорида M:



Подчеркнем, что с помощью AgNO_3 можно проводить **качественные реакции**²⁹ на галид-ионы, с целью различить их между собой, поскольку AgF хорошо **растворим**, Cl^- дает с Ag^+ **белый** осадок, Br^- – **желтоватый**, а I^- – **желтый**. С другой стороны, ионы Ag^+ обнаруживают в растворе, добавляя, например, NaCl.

Отметим, что хлороводородная кислота входит в состав желудочного сока, т.е. участвует в переваривании пищи, поэтому ее используют в медицине (принимают при пониженной кислотности желудка), а также в пищевой промышленности.

3.4.3. ОВР в водных растворах. Кислородосодержащие соединения Cl

Термодинамическую окислительную (или восстановительную) активность соединений в водной среде характеризует потенциал E^0 Его величина опосредованно [9] учитывает тепловые эффекты (ΔH^0) всех **отдельных стадий** процесса. В табли-

²⁶ Промышленность выпускает 37%-ную кислоту. (Она «дымит» во влажном воздухе, т.к. выделяющийся из нее газ HCl вызывает конденсацию паров воды с образованием тумана.)

²⁷ Раствор HCl называют также **соляной** кислотой, т.к. раньше хлорид водорода получали, действуя на твердую **соль** (NaCl) концентрированной серной кислотой (при сильном нагревании).

²⁸ Эти реакции используются в промышленности для синтеза хлоридов металлов.

²⁹ **Качественной** называется реакция, которая позволяет устанавливать наличие того или иного вещества в данной системе по **внешнему эффекту** процесса.

це 3 приведены три стадии (и их значения ΔH^0) для полуреакции: $1/2\Gamma_2 + e = \Gamma_{\text{гидр.}}^-$. (здесь $\Gamma_{\text{гидр.}}^-$ – гидратированный галид-ион).

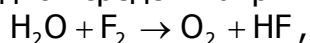
Таблица 3. Тепловые эффекты перехода Γ_2 в гидратированный галид-ион.

Стадия	ΔH^0 , кДж/моль			
	F	Cl	Br	I
$\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma^0$	159	243	199	151
$\Gamma^0 + e \rightarrow \Gamma^-$	-344	-365	-338	-318
$\Gamma^- + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \Gamma_{\text{гидр.}}^-$	-536	-406	-386	-302
$E^0(\Gamma_2/\Gamma_{\text{гидр.}}^-)$, В	2.87	1.36	1.09	0.53

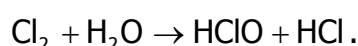
Подчеркнем, что вещество является тем более сильным окислителем (а значит, величина E^0 тем положительнее), чем, во-1-ых, слабее химические связи в исходных веществах (в частности, в молекуле Γ_2), во-2-ых, чем больше сродство к электрону элемента, принимающего e и, в-3-х, чем прочнее ХС в продуктах (в нашем случае – чем выше теплота гидратации [8] аниона Γ^-).

Несмотря на то, что фтор имеет меньшее сродство к электрону, чем хлор (см. таблицу 3), F_2 как окислитель **термодинамически значительно сильнее** по сравнению с Cl_2 . Это объясняется **меньшей** энергией атомизации F_2 , чем Cl_2 (причину – см. сноску 31) и значительно **большей** (по сравнению с Cl^-) теплотой гидратации анионов F^- (из-за меньшего их радиуса [12]).

Максимальная (среди Γ_2) **кинетическая** активность фтора проявляется также и в водной среде. Например, если F_2 **сгорает** в воде (фиолетовым пламенем):



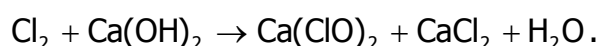
а значит, реакция идет **крайне быстро**, то Cl_2 (и тем более Br_2 и I_2) при об.у. реагирует с H_2O **спокойно**. А поскольку Cl_2 (и его аналоги) способны не только **окислять**, но и (в отличие от F) **окисляться**, то процесс идет по типу **дисмутации** (самоокисления-самовосстановления). При этом один атом, например, хлора **отдает** электрон, переходя в Cl^+ (в составе HClO), а другой – **забирает e** , образуя Cl^- :



С точки зрения термодинамики данная реакция не очень обусловлена, ибо для нее $K=4,2 \cdot 10^{-4}$, а значит, равновесие процесса сдвинуто **влево**. Следовательно, основная часть хлора присутствует в его водном растворе (в т.н. **хлорной воде**) в виде молекул Cl_2 [12]; и лишь немногие из них (примерно 1 из 14) **настолько поляризуются** водой, что происходит их дисмутация. В то же время реакция **фтора** с водой (см. выше) идет **необратимо**, т.е. ее равновесие полностью сдвинуто **вправо**.

Подчеркнем, что хлорная вода является **сильным окислителем**, т.к. присутствующая в ней хлорноватистая кислота HClO **неустойчива**, и легко разлагается. При этом образуется HCl и **атомарный** кислород – **очень активный** (?) реагент, который (окисляя) может и **дезинфицировать**, и **отбеливать**.

На практике для этих целей обычно используют **соли** хлорноватистой кислоты, поскольку они устойчивее, чем сама кислота (?) и, значит, более удобны в обращении. В частности, применяют соль кальция, которую синтезируют по реакции:



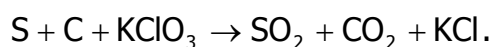
Продукт (смесь образующихся солей) называется хлорной **известью** (т.к. получается из извести) или **белильной**, за то, что отбеливает ткани (х/б). Отбеливание происходит из-за окисления пигментов ткани кислотой HClO (как – см. выше), которая, являясь **слабым** электролитом [8], образуется при гидролизе Ca(ClO)₂.

Если Cl₂ пропускать через **горячий** раствор, например, KOH, то **окисление** Cl при дисмутации идет до (+5), т.е. получаем **хлорат** калия, т.н. бертоллеву соль:



Хлорат калия устойчив в свободном состоянии, т.е. в виде твердой соли (в отличие от HClO₃ (?)). Однако при **нагревании** эта соль легко отщепляет **атомарный** кислород (переходя в KCl). Поэтому KClO₃ в сухом виде применяют для очень быстрого (взрывного) окисления восстановителей. С этой целью его вводят в состав спичек, пороха, зажигательных смесей (которые используются для фейерверков) и др.

При взрыве, например, пороха идет процесс:



Кроме приведенных выше кислородосодержащих веществ хлора (в ст.ок. +1 и +5) можно получить также соединения Cl(III) и Cl(VII) – см. табл. 4. Правила построения названий, когда элемент образует вещества в **четырёх** степенях окисления, понятны из примеров, представленных в таблице 4.

Таблица 4. Названия кислородосодержащих соединений хлора.

Гидроксиды	Соли
HClO – хлорноватистая кислота	NaClO – гипохлорит натрия
HClO ₂ – хлористая кислота	NaClO ₂ – хлорит натрия
HClO ₃ – хлорноватая кислота	NaClO ₃ – хлорат натрия
HClO ₄ – хлорная кислота	NaClO ₄ – перхлорат натрия

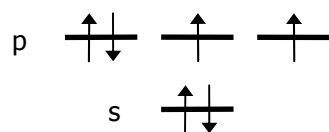
Глава 4. Халькогены

Кванта зеленого света достаточно для превращения воды в водород и кислород, а желтого или красного – нет, но растения могут объединять энергии двух таких квантов.

Ю. Чернов

4.1. Общая характеристика. Нахождение в природе. Получение

К халькогенам (X) относятся р-элементы VI группы таблицы Менделеева: кислород [7], сера (ее название означает «светло-желтая») и их аналоги. Электронная конфигурация **валентного слоя** атомов X: s^2p^4 , а его диаграмма:



Следовательно, до устойчивой конфигурации не хватает **двух е**. И присоединяя их, X проявляют ст.ок. –2. Кислород и даже (?) сера в этой ст.ок. настолько устойчивы, что именно в ней чаще всего находятся в природе. А т.к. их кларки высоки: 58% для кислорода³⁰ (1-ое место по распространенности) и 0,03% для серы (больше, чем для **любого** из Г), то они образуют подавляющее большинство соединений на Земле.

Это **оксиды** (например, железные руды: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и др.), **кислородосодержащие соли**: карбонаты (мел, известняк, малахит и т.д.), силикаты (являющиеся основой всех горных пород) и т.п. Кроме того, **сульфиды**³¹: железный колчедан или пирит³² (FeS_2), цинковая обманка (ZnS), киноварь (HgS) и др. А также **сульфаты**, где S (ст.ок.=+6) и O (–2) – **вместе**: глауберова соль ($Na_2SO_4 \cdot H_2O$), горькая соль ($MgSO_4 \cdot 4H_2O$), гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и т.п. Вот почему Э данной группы названы **халькогенами**, что значит, **рудообразующие**.

Поскольку O_2 и S **менее активны**, чем G_2 (?), то встречаются в природе и в виде **простых** веществ. Так, O_2 входит в состав атмосферы (21% объема воздуха, что составляет 10^{15} т, но это лишь 1/10 000 всего кислорода на Земле). Самородная же сера встречается, например, вблизи вулканов как продукт взаимодействия вулканических газов: сернистого SO_2 и сероводорода H_2S . (А каков 2-ой продукт?)

В промышленности серу получают из самородной, отделяя ее от примесей переплавкой. А O_2 выделяют из воздуха **ректификацией**. Этот процесс заключается в том, что воздух (очищенный от пыли, влаги и углекислого газа) **сжижают**, охлаждая до $-200^\circ C$; после чего постепенно нагревают. И поскольку т.кип. азота ($-196^\circ C$) ниже, чем кислорода ($-183^\circ C$), то N_2 выкипает первым. (То есть данным способом **одновременно** получают и азот.) В ходе ректификации цвет жидкости меняется от слегка голубоватого до явно **голубого**. (Почему?)

В лаборатории серу используют **реактивную** (готовое товарное вещество), а O_2 берут из баллонов (голубого цвета), где он находится под давлением 100-150 атм.

³⁰ Человек на 65% (масс) состоит из кислорода.

³¹ Предполагают, что мантия Земли (внутренняя ее геосфера (расплав), располагающаяся между корой Земли и ее ядром) состоит из сульфидов металлов.

³² «Пирит» – от греческого слова «пирос», что значит **«огонь»** – отражает тот факт, что при ударе (например, куском из стали) по данному минералу – он **искрит**.

Небольшие объемы O_2 получают, например, нагревая перманганат калия ($KMnO_4$) (при этом образуются также манганат калия (K_2MnO_4) и диоксид марганца (MnO_2)). Выделяющийся кислород собирают, опуская газоотводную трубку до дна сосуда, например, конической колбы (рис. 2). И поскольку O_2 тяжелее воздуха, то вытесняет его из данного сосуда. Чтобы проверить, наполнилась ли колба кислородом, к ней подносят (как показано на рис. 2) **тлеющую лучинку**, которая должна ярко вспыхнуть, если O_2 уже «переливается через край».

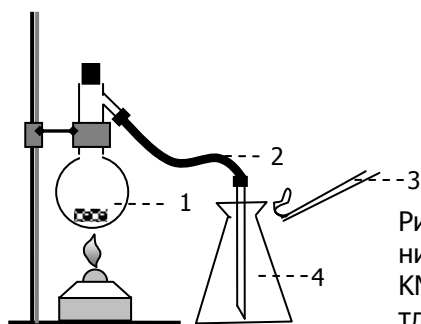


Рис. 2 Схема установки для получения O_2 : 1- круглодонная колба с $KMnO_4$, 2 – газоотводная трубка, 3 – тлеющая лучинка, 4 – коническая колба.

4.2. Структура и физические свойства простых веществ

Способности кислорода и серы к формированию ХС. Аллотропия.

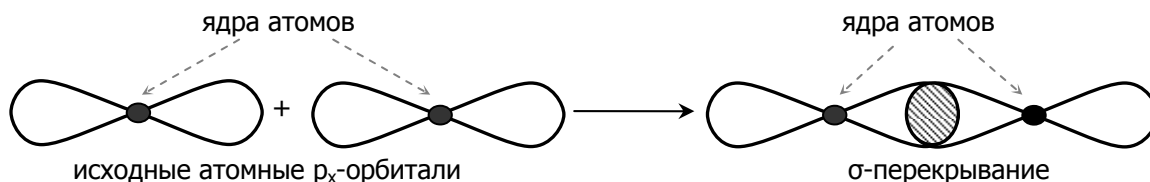
Атомы любого галогена, а также Н, имея **один** неспаренный электрон, могут существовать лишь в виде **одного** простого соединения $Э_2$. У атомов же халькогенов **два** неспаренных **e** и потому возможны варианты: Например, в случае кислорода

1) или данный атом О образует **двойную** связь со вторым О, формируя молекулу простого вещества O_2 (его, как и сам элемент, называют **кислородом**): $O = O$;

2) или О дает две связи с двумя атомами О; при этом получается молекула другого простого соединения кислорода – **озона** O_3 .

Наличие у элемента нескольких простых веществ, различающихся **числом атомов** в молекуле или **структурой решетки**, называют **аллотропией**. Так что O_2 и O_3 – это аллотропные формы О. Рассмотрим подробнее, как они формируются.

Вначале между атомами любого Э образуется ХС, при которой обобществленные (т.е. **связывающие**) электроны большую часть времени находятся в области **оси связи**³³. (Ибо при этом **e** ближе всего к ядрам, что энергетически выгодно.) Такая ХС называется **σ -связью** (читается: сигма-связь) или **σ -перекрыванием** орбиталей. Для p_x -АО это перекрывание осуществляется так:

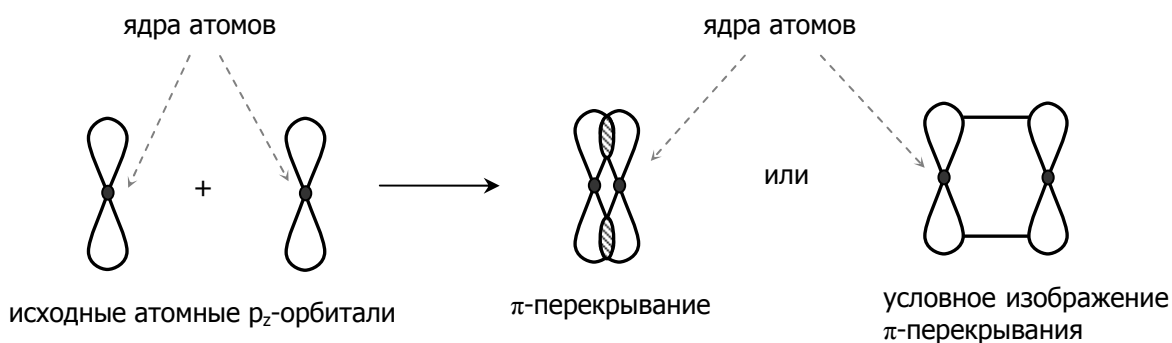


Подчеркнем, что, во-первых, сами **АО** и, как следствие, **область** их перекрывания (заштриховано!) являются **объемными** (а не плоскими, как на бумаге); и во-вторых, именно в **области перекрывания** орбиталей, в основном, и находятся **связывающие** электроны, т.е. осуществляющие ХС между данными 2-мя атомами.

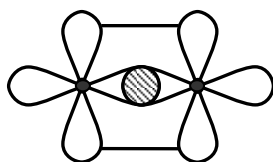
³³ Ось связи - это отрезок, соединяющий **центры** атомов, которые образуют ХС.

Таким образом, суть ХС: притяжение положительно заряженных ядер отрицательно заряженными электронами, находящимися в области перекрывания орбиталей.

Поскольку частицы O_2 – всего лишь **двухатомны**, то в них возможна только **одна** σ -связь (образованная p_x -АО). Орбитали же, расположенные **перпендикулярно** к оси связи (например, p_z -) могут дать **лишь другое** перекрывание, а именно в **2-х** областях: **над** и **под** осью связи. Оно называется π - **перекрыванием** или π - **связью** ; его формирование схематично можно показать следующим образом:

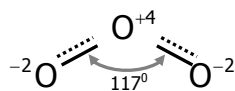


У атома О радиус **достаточно** мал, чтобы после образования σ -связи p_z -АО «дотянулись» друг до друга для π -перекрывания, поэтому формируется **двойная** ХС:



В **трехатомной** молекуле озона образуются **две** σ -связи **центрального атома** (ц.а.) кислорода с двумя **концевыми** (т.е. находящимися на концах) атомами О. В этих σ -перекрываниях участвуют p -орбитали с неспаренными **е**; а именно: по одной – от концевых атомов кислорода и две (p_x - и p_z -) – от ц.а. О.

А поскольку p_x - и p_z -АО расположены относительно друг друга **под углом** (90°), то частица O_3 получается **угловой**. Причем с **полуторными** ХС, т.к. к двум ординарным σ -связям добавляются две **половинные** π -связи (т.е. с кратностью 0,5 – см. раздел 1.2.2), образованные **общем** π -перекрыванием **трех** p_y -орбиталей всех трех атомов О [12]. Итак, структурная формула O_3 :



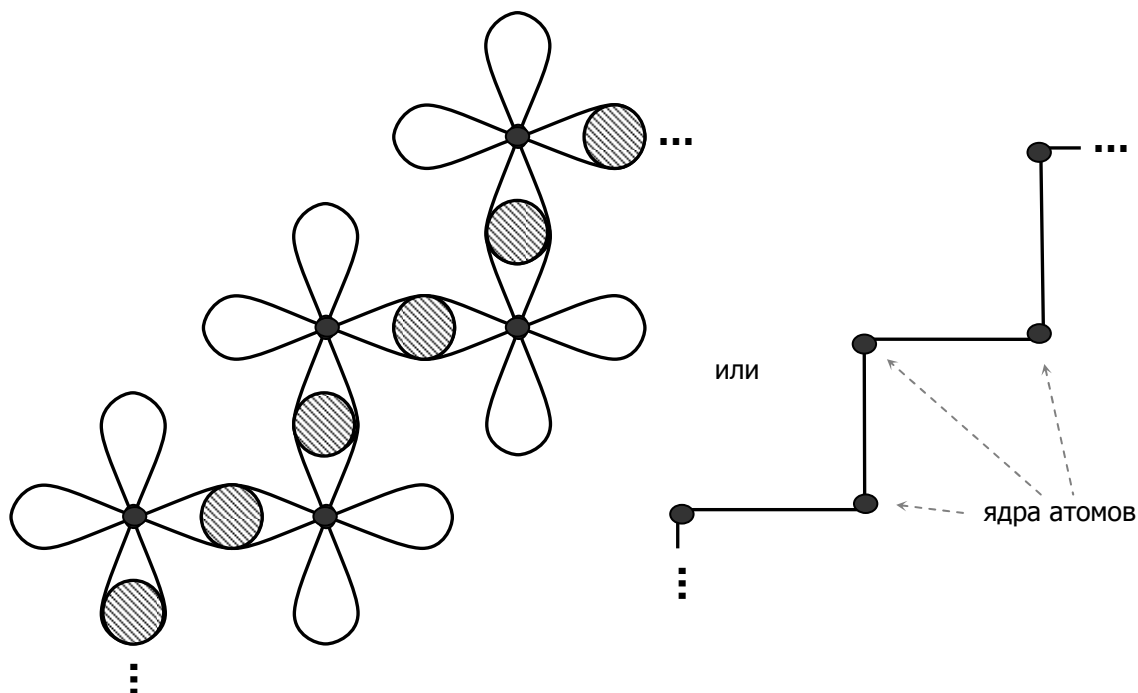
Подчеркнем, что при формировании π -связей в молекуле озона, электроны смещаются к концевым атомам кислорода от ц.а. О, поэтому на последнем – небольшой **положительный** заряд, а на концевых О – **отрицательный**. Вследствие чего частицы O_3 (при **угловой** их форме) **полярны** (в отличие от O_2).

Отметим, что ст.ок. **центрального** атома кислорода в молекуле O_3 считается равной +4, а, следовательно, у **концевых** – по (-2). (А какова ст.ок. О в O_2 ?)

Формирование простых соединений серы происходит иначе, чем у кислорода, а именно: образуются **многоатомные цепи** и **циклы**. Рассмотрим, почему.

Во-первых, несмотря на большой атомный радиус S по сравнению с O, **прочность** σ -связи S—S **выше**, чем σ -связи O—O. Это объясняется тем, что между атомами S меньше **расталкивающее** действие т.н. **несвязывающих электронных пар** (НЭП), находящихся на s- и p_y -орбиталях³⁴.

Во-вторых, из-за слишком большого атомного радиуса серы ее p_z -АО не «дотягиваются» друг до друга для **эффективного** π -перекрывания (т.е. могут получиться лишь крайне слабые π -связи). Поэтому неспаренным **e** на p-орбиталях S **энергетически намного выгоднее** сформировать две гораздо более прочные σ -связи с **третьим** и **четвертым** атомами серы. А те в свою очередь тоже образуют по **две** σ -связи и т.д. В результате чего и получаются **цепи**, причем **зигзагообразные** (т.к., напоминаем, p-АО расположены **под углом 90°** друг к другу):



Цепи из 8 атомов S легко (т.е. без значительного искажения углов между осями связей) замыкаются в циклы S_8 (рис. 3).

Простые вещества серы. Различают несколько аллотропных форм S: ромбическую, моноклинную, пластическую и др. Причем 1-ая и 2-ая построены из **одинаковых** циклических молекул S_8 (рис. 3), но ориентированы эти частицы относительно друг друга **по-разному**, что и обеспечивает **разную** форму кристаллов, а также немного **отличающийся** их цвет.

Причем в об.у. устойчива **ромбическая** сера – кристаллы в виде ромбов ярко желтого цвета. А при нагревании выше 96°C **ориентация** молекул S_8 изменяется и образуются более светлые кристаллы в виде длинных призм – это **моноклинная** сера.

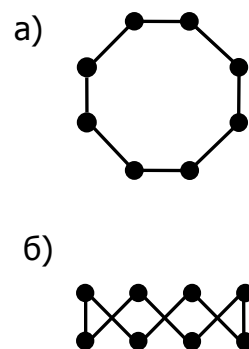


Рис. 3. Молекула серы S_8 :
а) вид сверху,
б) вид спереди.

³⁴ В случае серы s- и p-орбитали имеют больший радиус, чем у атома кислорода, а значит, пары электронов, находящиеся на них, распределены в **большем** объеме, и следовательно, обладают **меньшей** плотностью отрицательного заряда, поэтому **слабее** отталкиваются друг от друга. Аналогично, т.е. **меньшим** расталкивающим действием НЭП (на s-, p_z - и p_y -орбиталях) в молекуле Cl_2 по сравнению с F_2 , объясняется, почему ХС в Cl_2 **прочнее**, чем в молекуле фтора.

При 119°C она переходит в легкоподвижную желтую жидкость, которая выше 160°C начинает темнеть и **густеть**, т.к. происходит разрыв циклов S_8 и образование **длинных** цепей S_n , где n может достигать нескольких сотен тысяч (при 200-250°C).

Напомним [8]: чем более **многоатомны** частицы, тем больше **число контактов** для осуществления дисперсионных взаимодействий (ДВ) между ними, а значит, тем прочнее суммарное ДВ. Вот почему **расплав серы при нагревании** (в интервале 160°C – 250°C, но не выше [12]) **густеет**.

Если такой расплав резко охладить (например, вылив в холодную воду), то цепи S_n сохраняются и получается тягучая масса коричневого цвета – **пластическая** сера. Она имеет **волокнистую** структуру решетки, а не молекулярную, как ромбическая или моноклинная S .

Физические свойства. Вследствие **многоатомности** цепей пластическая сера не растворяется в органических жидкостях, в отличие от ромбической и моноклинной (?). В воде же **все** аллотропные формы S практически нерастворимы (?).

Кислород, хотя и ограничено, но растворяется в воде (30 мл/л при об.у.), что обеспечивает дыхание рыб и других водных животных³⁵. (В Мировом океане находится 10^{13} т O_2 .) Растворимость озона в воде в 9 раз выше, чем O_2 (благодаря **полярности** частиц O_3). Имея к тому же **больше атомов** в молекуле и (как следствие) большую молекулярную массу, озон и кипит выше (при –112°C).

4.3. Химические свойства и применение простых веществ

Кто вездесущ и всемогущ, но невидим?
Верующие отвечают: «Бог!», а химики:
«Кислород!»

(Не шутка!)

При об.у. молекула кислорода из-за ее **симметричности** и **прочной двойной** ХС ($E_{\text{связи}} = 490$ кДж/моль) довольно инертна. Однако вода (даже в виде пара, который всегда есть в воздухе) **поляризует** частицы O_2 , тем самым повышая их активность (термодинамическую или кинетическую?). И тогда становятся возможными следующие (хотя сравнительно **медленные**) процессы окисления кислородом: **коррозия** металлов, **гниение** органических веществ, **дыхание** и т.п.

Поскольку выдыхаемый воздух содержит меньше O_2 , но больше CO_2 и H_2O , чем вдыхаемый, то можно сказать, что при дыхании в нас медленно «сгорают» **углеводороды** (т.е. органические соединения углерода с водородом). При таком «сгорании» выделяется энергия, необходимая для жизни. (При гниении же, например, навоза, накапливается столько тепла, что куча его иногда самовоспламеняется, так что внесение навоза в почву не только ее удобряет, но и утепляет.)

Кислород активизируется также сильным нагреванием или (легче!) открытым огнем, что зарождает цепные реакции [8], и происходит **быстрое** окисление – **горение**. Горят в O_2 все простые вещества (кроме галогенов, благородных газов и таких пассивных M , как золото, платина и т.п.). Сгорают в нем и многие сложные соединения, в частности, органические (например, при сжигании дров, угля, нефти, бензина...). Кислород используется также при выплавке металлов для окисления в них

³⁵ Запасы O_2 в воде и в воздухе все время пополняются в результате фотосинтеза зелеными растениями (которые выделяют O_2 при формировании своей массы из CO_2 , H_2O и др. под действием солнечных лучей). С развитием цивилизации расход ею кислорода растет. Поэтому необходимо пополнять запасы «зеленого золота», как называют растения, сознавая их неоценимую роль на Земле!

примесей: С, Р, S и т.п. В общем, по применению в промышленности O_2 занимает **третье** место (после серной кислоты и негашеной извести (CaO)).

С другой стороны, из-за наличия O_2 в воздухе возможны пожары (в том числе, лесные). Для их прекращения нужно **охладить** зону горения (ниже температуры воспламенения) и (или) **превратить доступ** O_2 . (Обе цели достигаются, если, например, заливать огонь водой, т.к. из-за ее испарения охлаждается зона горения, а образующийся при этом пар изолирует горящий предмет от новых поступлений O_2 .)

Напротив, для **активизации** горения используют **чистый** кислород. Как, например, в газовой горелке, состоящей из двух трубок, вставленных одна в другую. По внутренней трубке подают O_2 , а по внешней – газ ацетилен C_2H_2 ³⁶. У выхода из трубок газы смешиваются, и при поджигании образуется пламя. В зависимости от его **температуры**³⁷ оно или **прожигает**, или **сваривает** железные изделия (в частности, водопроводные трубы, которые дали течь).

Чистый кислород используется и как окислитель ракетного топлива. А также во взрывных работах (для прокладки тоннелей, добыче руд и т.п.); при этом опилки, торф или уголь пропитывают жидким O_2 и вставляют в отверстие взрываемого объекта; при поджигании мгновенное сгорание дает **сжатые** и сильно разогретые газы, которые **расширяясь** производят нужное разрушение.

Особенно активным окислителем является **атомарный** (?) кислород («О»), который окисляет, в частности, молекулярный (O_2) до озона даже на холоду.

Атомизируется же O_2 под действием **жестких** лучей кварцевой лампы или Солнца (в верхних слоях атмосферы). Благодаря последнему, на высоте 10 – 30 км постоянно воспроизводится **озоновый слой**³⁸. Этот слой, обладая способностью поглощать **жесткие** лучи, спасает от их вредного воздействия жизнь на Земле.

Озон, в отличие от O_2 , неустойчив [12], сравнительно легко отщепляет «О» и поэтому гораздо активнее, чем O_2 . Даже при об.у. O_3 взаимодействует со ртутью и серебром; в его атмосфере **самовоспламеняются** горючие жидкости, например, этиловый спирт; озоном окисляются (и как следствие, **обесцвечиваются**) органические красители. А **бесцветная** иодидкрахмальная бумага в присутствии O_3 **окрашивается**, поскольку при этом I^- переходит в I_2 , который затем с крахмалом образует соединение (ассоциат) **синего цвета**. (Другие продукты взаимодействия KI и O_3 – это K_2O и O_2 .) Данная реакция является **качественной** на O_3 ; т.е. с ее помощью можно обнаружить наличие озона в анализируемой смеси газов.

Даже при низких³⁹ концентрациях O_3 погибают микробы, поэтому озон применяют для обработки овощей перед хранением, при дезинфекции помещений (например, в больничных палатах с помощью кварцевых ламп), для обеззараживания водопроводной воды и др. Однако высокая активность O_3 делает очень **уязвимым** озоновый слой. Тем более, что даже **безвредные** на Земле газы (например, фрео-

³⁶ Ацетилен получают, действуя водой на перкарбид кальция CaC_2 (в быту его называют просто карбидом). Второй продукт – $Ca(OH)_2$.

³⁷ Чем сильнее (до определенного предела) ток кислорода, тем выше температура, благодаря более полному сжиганию ацетилена (т.е. до CO_2 и H_2O); при этом образуется т.н. **окислительное** пламя, в котором сгорает железо. А при недостатке кислорода C_2H_2 окисляется лишь до угля и воды, так что получается **восстановительное (за счет С)** пламя – его применяют для сварки. .

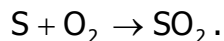
³⁸ В воздухе содержание озона обычно ничтожно – $2 \cdot 10^{-7}\%$ (объемн.). В хвойных лесах **выше** (т.к. O_3 образуется при окислении скипидара, содержащегося в смоле хвойных деревьев), но не превышает, конечно, безопасную для животных и человека норму.

³⁹ При больших концентрациях O_3 (выше 1мг/м^3) разрушаются дыхательные органы человека.

ны, их общая формула CCl_nF_{4-n}) **активируются** в верхних слоях атмосферы жестким излучением Солнца и реагируют с O_3 .

Как результат, озоновый слой, по мнению ряда ученых, уменьшается, вследствие чего меняется климат на Земле, растет число раковых заболеваний и др. Поэтому необходимо снижать выбросы в атмосферу указанных (и им подобных) газов.

Сера (из-за большего r) как **окислитель слабее**, чем O_2 , а как **восстановитель сильнее**. Так, кислород **окисляется** лишь фтором и максимум до +2 (OF_2), а сера – не только фтором, причем до +6 (SF_6), но и хлором (хотя не выше, чем до +4: SCl_4), и даже бромом (но лишь до +2: SBr_2). При поджигании же сера легко **восстанавливает** кислород (поэтому ее вводят в состав спичек и пороха):



Однако в свою очередь сера может **окислять** простые вещества элементов главных подгрупп, расположенных в периодической таблице левее халькогенов. А именно: водород (продукт – H_2S), фосфор (P_2S_5), уголь (CS_2) и др.; а также большинство М. Даже серебро, если его потереть влажным порошком S, покрывается при об.у. черным налетом Ag_2S .

Являясь достаточно сильным и окислителем, и восстановителем, сера (как и I_2) относится к **антисептикам**. Поэтому используется в медицине (серные мази и т.п.); в сельском хозяйстве (применяется для борьбы с плесенью и филлоксерой, от которой страдают, например, картофель и виноград) и др.

4.4. Вода и сероводород. Сульфиды

«Вода – самое драгоценное ископаемое.
А.П.Карпинский

При за 70 лет жизни человек выпивает
около 25 т воды.

Н.С.Ахметов

Вода и сероводород являются термодинамически стабильными соединениями (благодаря высокой устойчивости O и S в ст.ок. (-2)), поэтому могут быть получены из исходных простых веществ (см. разделы 2.2.2 и 2.3).

В отличие от **газообразного** H_2S , вода при об.у. – **жидкость**, несмотря на **меньшую**, чем у сероводорода, молекулярную массу. Это противоречие объясняется тем, что молекулы H_2O соединены между собой **прочными** водородными связями, а частицы H_2S – с помощью сравнительно **слабых** ММС. (Ответьте, какого типа, учитывая, что H_2S , как и H_2O [7], имеет угловую форму молекул.)

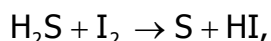
Подчеркнем, что в **твердой** воде (т.е. во льду) **каждая** частица H_2O с **соседними** образует **четыре** Н-связи: две – **двумя** атомами Н и еще две – **двумя** электронными парами кислорода (на р-орбитали и на s-АО, которые не участвуют в ХС внутри молекулы). А поскольку водородные связи **длиннее**, чем ХС, то структура льда получается ажурной (рыхлой), т.е. с большими **пустотами**. При нагревании выше $0^\circ C$ **часть** Н-связей разрывается и отдельные молекулы H_2O входят в пустоты, в результате чего плотность воды растет (вплоть до $4^\circ C$). Вот почему она **тяжелее** льда! (Хотя под давлением 2 115 атм. получен настолько плотный лед, что он тонет в воде; а при 40 000 атм. образуется «горячий лед», плавящийся лишь при $175^\circ C$.)

Жидкая вода до сих пор загадка для ученых. Например, ее «полимерная» структура, сформированная Н-связями, легко **изменяется** даже при **слабых** воз-

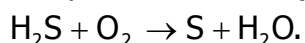
действиях, благодаря чему возможны различные методы ее «активации» (в частности, магнитом). И видимо, поэтому именно в воде зародилась жизнь (недаром все растительные и животные организмы на 50-99% состоят из H₂O).

Однако, если вода **необходима** для жизни, то H₂S – **сильный яд**⁴⁰. Поэтому при ощущении его **запаха** (тухлых яиц⁴¹) надо **срочно проветрить** помещение!

Вода – слабый окислитель ($E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$) и слабый восстановитель ($E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,82 \text{ В}$). А сероводород (из-за большего радиуса S) как восстановитель гораздо сильнее ($E^0(\text{S}/\text{H}_2\text{S}) = 0,17 \text{ В}$) – легко окисляется даже иодом:



а также серной кислотой (продукты SO₂ и S) и кислородом воздуха (но медленно):



Подчеркнем, что связи Н–S **длиннее**, чем Н–О, поэтому **менее** прочны и, значит, **легче поляризуются** до ионных с последующим отщеплением протонов. Вследствие чего раствор H₂S в H₂O⁴² является **кислотой** (сероводородной). Причем **двухосновной**, поэтому она образует и **кислые** соли (NaHS), и **средние** (Na₂S). Из средних сульфидов растворимы лишь соли ЩМ и ЩЗМ.

Многие малорастворимые сульфиды имеют характерный цвет: ZnS – белый, MnS – розовый, CdS – желтый, Sb₂S₅ – оранжевый, HgS – красный, PbS – **черный**⁴³. Это используется для проведения **качественных реакций** на соответствующие Mⁿ⁺, а также на S²⁻. В частности, влажная **свинцовая** бумага (т.е. пропитанная растворимой солью свинца) **белого** цвета является **индикатором** на H₂S, т.к. **чернеет** в присутствии даже небольших его количеств из-за образования PbS.

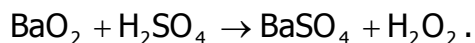
4.5. Перхалькогениды

Кислород в соединениях с водородом, кроме степени окисления –2 (в H₂O), может иметь и другие ее значения, в частности, –1 в H₂O₂. Это вещество имеет **гомоядерную** связь О–О (его графическая формула: Н–О–О–Н), поэтому называется **пероксидом** водорода⁴⁴.

Данное соединение при об.у., как и вода, является жидкостью (?); в свободном состоянии неустойчиво: при нагревании взрывается (H₂O₂ → H₂O + O₂). Благодаря способности отщеплять «О» (даже при об.у.) пероксид водорода **легко воспламеняет** опилки и т.п. (применяется как окислитель ракетного топлива).

При разбавлении водой устойчивость H₂O₂ повышается, но и 3%-й его раствор – **сильный окислитель**, благодаря чему используется для отбеливания волос, х/б тканей, для обеззараживания сточных жидкостей и т.д..

Получают H₂O₂ из пероксида бария по реакции:



⁴⁰ Правда, сероводородные ванны **лечат** (от подагры, ревматизма и т.п.).

⁴¹ Сера входит в состав белков (в том числе, в белок яиц) и при их разложении выделяется сероводород.

⁴² В 1 л воды растворяется 2,3 л сероводорода при 20°C.

⁴³ Если растворами бесцветных солей соответствующих металлов нарисовать на бумаге лес, то далее действие выглядит, как фокус, поскольку при опрыскивании «чистого» листа сероводородной водой (тоже бесцветной) получается красивый осенний пейзаж.

⁴⁴ Если ХС в сложном веществе образована атомами одного и того же элемента, имеющими отрицательные эффективные заряды, то в названии таких веществ используют приставку «пер».

А BaO_2 синтезируют, сжигая Ba на воздухе. При сгорании натрия тоже образуется **пероксид** (Na_2O_2). Он используется в противогазах пожарников и на космических кораблях для «освежения» воздуха, т.к., переходя в Na_2CO_3 , превращает CO_2 в O_2 :

Поскольку атомы S более, чем O, склонны формировать **гомоядерные** σ -связи (см. выше), то **персульфиды** устойчивее пероксидов. Например, персульфид железа(II) стабилен настолько, что встречается в природе – в виде минерала **пирита**. Из него обжигом (т.е. прокаливанием в присутствии кислорода воздуха) получают в промышленности оксид серы(IV):



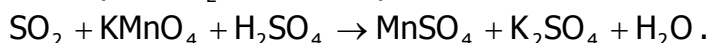
4.6. Кислородосодержащие соединения серы

Едва ли найдется другое, искусственно добываемое вещество, столь часто применяемое в технике, как серная кислота.

Д. И. Менделеев «Основы химии», 1868г

Соединений серы с кислородом очень много. Мы рассмотрим лишь оксиды серы(IV) и (VI), сернистую и серную кислоты, а также их соли.

Оксид серы (IV). Диоксид серы SO_2 (сернистый газ) содержит серу S^{+4} , у которой кислород «забрал» четыре электрона из шести валентных. Отдавая оставшиеся 2 e серы, SO_2 активно проявляет **восстановительные** свойства, например:



Окисляется диоксид серы также бромом. И даже кислородом воздуха:



Данная реакция используется на **второй стадии** производства серной кислоты. Рассмотрим подробнее условия ее осуществления. Она **экзотермична**, а значит, **должна идти при об.у.**, но практически не идет из-за высокого значения $E_{a.c.}$ [8]. Если же повысить температуру, чтобы скорость процесса возросла до приемлемой величины, то резко снижается **выход** SO_3 (?). Где же **выход**, чтоб был **выход**?

Конечно, прежде всего – это применение **катализатора** (платины)⁴⁵, а также **повышение давления** (?). Однако даже в этих условиях приходится (для достижения **достаточной** скорости реакции) увеличивать температуру до 450°C (но **не выше**, чтобы выход SO_3 не стал ниже 95%).

Оксид серы (VI). Триоксид серы (серный ангидрид) является жидкостью (б/ц). Ее т.кип. ($44,8^\circ\text{C}$) **выше**, чем у SO_2 (-37°C), из-за большего числа атомов в молекуле SO_3 (?). Оксид серы(VI) проявляет окислительные свойства. Например, при нагревании его до 600°C S^{+6} отнимает электроны у собственного кислорода, т.е. равновесие реакции (1) смещается влево. (Почему?)

Получение кислот. Отношение SO_2 и SO_3 к воде очень различно. Сернистый газ растворяется в ней **ограниченно** (40 л в 1 л), образуя при этом, в основном, гидраты $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и лишь **частично** – сернистую кислоту H_2SO_3 .

⁴⁵ Во избежание «отравления» катализатора (а значит, снижения его активности) SO_2 предварительно очищают от веществ-«отравителей». А также от пыли (электрофильтрами) и от влаги (с помощью H_2SO_4 (конц.) – см. ниже раздел «Гидратация серной кислоты»).

Серный ангидрид, напротив, **жадно** поглощает воду, **полностью** переходя в серную кислоту. И даже 100% H_2SO_4 (жидкость) растворяет до 65% (масс.) SO_3 , давая т.н. **олеум**: $H_2SO_4 \cdot nSO_3$ (смесь полисерных кислот [12]).

Процесс образования олеума – это **третья стадия** производства серной кислоты⁴⁶. Олеум затем разбавляют до 98%-ной кислоты, получая **товарный продукт** (представляет собой тяжелую маслообразную жидкость).

Зависимость свойств кислот и их солей от ст.ок. серы. Гидроксиды серы (IV) и (VI) тоже (как и оксиды) значительно отличаются друг от друга. Так, **сернистая** кислота настолько нестабильна, что в свободном состоянии не выделена и существует только в виде **разбавленного** водного раствора, но даже из него SO_2 улетучивается при об.у. Серная же кислота (даже 98%-ая) **устойчива**: разлагается (на SO_3 и H_2O) лишь при температуре кипения (338°C). Являясь **нелетучей**, вытесняет из солей летучие кислоты (см. сноску 24).

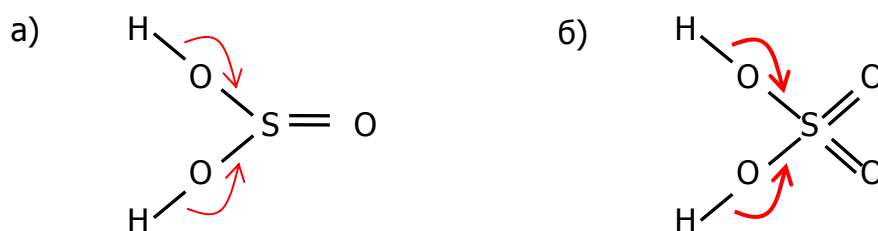


Рис. 4 Графические формулы сернистой (а) и серной (б) кислот.

Кроме того, H_2SO_3 – **слабая** кислота ($K_{d1}=1,7 \cdot 10^{-2}$), а H_2SO_4 – **сильная** ($K_{d1}=1 \cdot 10^3$). Такая разница объясняется **большим** (в 2 раза) **числом оксогрупп** ($=O$) в молекуле H_2SO_4 по сравнению с H_2SO_3 (при равном количестве гидроксильных групп $H-O-$). А поскольку оксогруппы ($=O$) гораздо **электрофильнее** (то есть «сильнее любят» **е**, чем $H-O-$), то смещают электроны к себе от связей $H-O$. И очевидно, что **две** оксогруппы осуществляют такое смещение гораздо в **большей** степени, чем **одна**. (На рис.б это отражено более жирными стрелками.)

Как следствие, связь $H-O$ в молекуле серной кислоты **слабее** и, к тому же, **более ионная**, чем в случае сернистой, а значит, **легче** разрывается на ионы под действием молекул воды.

То же и по той же причине наблюдается и для **солей** данных кислот, т.е. в решетке сульфатов XC **более ионные**, чем в сульфитах. Поэтому из сульфитов растворимы лишь соли ЩМ, а сульфаты большинства металлов **хорошо растворимы**. Исключение составляют сульфаты бария, стронция, кальция и свинца.

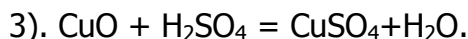
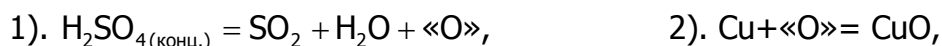
Взаимодействие с М. Отношение разбавленной (разб.) H_2SO_4 к металлам соответствует ряду напряжений, т.е. она реагирует, например, с Zn , но не с Cu .

Однако Pb , хотя и стоит в ряду левее H , **не растворяется** в разб. H_2SO_4 (поэтому ее хранят в свинцовой таре). Дело в том, что данный M под действием кислоты покрывается **плотной пленкой** малорастворимого сульфата свинца. Эта пленка защищает его от дальнейшей реакции, т.е. **пассивирует** (делает пассивным).

Концентрированная (конц.) H_2SO_4 при действии на металлы способна отщеплять «O», дающий с M (даже с серебром) **оксиды**. Далее оксиды **растворяются** в

⁴⁶ Подчеркнем, что в промышленности поглощение триоксида серы проводят 98%-ной H_2SO_4 , а **не водой**, ибо при взаимодействии SO_3 с H_2O из-за **значительного** экзотермического эффекта получается плохо сгущаемый едкий туман из капелек серной кислоты. В то же время поглощение SO_3 98%-й H_2SO_4 идет с выделением **небольшого** количества тепла, поэтому туман не образуется.

кислоте (благодаря образованию очень **прочного** соединения – H₂O). Например, взаимодействие с медью состоит из следующих стадий:

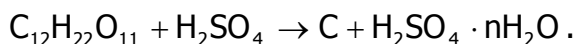


Или суммарно: $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$

(Данная реакция используется для получения SO₂ в лаборатории.)

Однако, если под действием конц. H₂SO₄ на поверхности металла формируется **очень плотная** пленка его оксида, то глубже процесс не идет, т.е. М пассивируется. Это происходит в случае таких **активных** металлов, как Cr, Al и Fe (что используется на практике – конц. H₂SO₄ перевозят в стальной таре).

Гидратация серной кислоты. Особенностью конц. H₂SO₄ является ее способность **жадно поглощать воду**, т.к. она образует **прочные** гидраты: H₂SO₄·H₂O и H₂SO₄·2H₂O. Поэтому ее применяют для осушки газов (если они не вступают в реакцию с данной кислотой). Она отнимает даже **химически** связанную воду, **обугливая** (делая углем) древесину, бумагу и т.п., в частности, сахар:



Аналогичный процесс происходит и в том случае, когда конц. H₂SO₄ попадает на кожу, вызывая **химический ожог!!!** Поэтому кислоту надо сразу же стереть сухой тряпочкой, а кожу **обильно** промыть струей воды из-под крана.

Запомните: при разбавлении кислоты, нужно ее (как **более тяжелую**) лить в воду! Тогда жидкости **хорошо** смешиваются. Если же добавлять воду к кислоте, то образуется **граница раздела жидкостей**, на которой происходит **резкий разогрев**, и содержимое сосуда выплескивается из него, что чревато химическим ожогом.

Практическое применение. Соединения S широко используются на практике. Так, сернистым газом (который убивает плесень и микробы) окуривают сырые хранилища (сжигая серу); а также фрукты и ягоды перед их транспортировкой.

Кроме того, SO₂ обесцвечивает многие красители, **присоединяясь** к их молекулам [12] – это «**мягкое**» отбеливание. Его используют в случае шерсти, шелка, древесины, соломы, бумаги. Поскольку данные материалы разрушаются при «**жестком**» отбеливании, т.е. **окислителем**, например, хлорной воды, O₃ или H₂O₂.

Однако «мягкое» отбеливание **недолговечно**: при нагревании или на свету молекулы SO₂ постепенно отщепляются, и изделия из указанных материалов желтеют (возвращается окраска красителей). Чтобы вернуть белизну, нужно повторить обработку сернистым газом.

Основная доля промышленного SO₂ идет на **производство серной кислоты** (см. выше). Среди всех реактивов, выпускаемых химическими предприятиями, она занимает (как уже говорилось) **первое** место по практическому использованию. Причем в самых разных областях: при **переработке нефти** (для очистки бензина от органических примесей, которые H₂SO₄ окисляет до CO₂ и H₂O); при **никелировании** изделий (перед покрытием поверхность М очищают кислотой от оксидов), при **выделке кожи**; в **производстве** моющих средств, пластмасс, красок, удобрений, взрывчатых веществ, ядохимикатов, лекарств, косметики, и мн. др.

Широко используются и соли серной кислоты. В частности, купоросы⁴⁷ (кристаллогидраты): медный $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и железный $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, – их применяют в сельском хозяйстве (от болезней растений).

4.7. Экологический аспект переработки сульфидных руд

Сера в воздухе горит,
Образует диоксид.
Диоксид – пахучий газ –
Слезы капаят из глаз!

Журнал «Химия и жизнь»

И природу он погубит,
Если в нее выбрасываться будет....
(Добавление от автора)

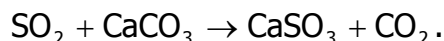
При получении серной кислоты часть **токсичного** сернистого газа попадает в атмосферу и приносит большой вред растениям, здоровью человека и животных.

Кроме того, образование **кислотных** дождей на 60% происходит из-за выбросов SO_2 . Величина pH дождевой воды доходит до 1,5, т.к. в атмосфере в присутствии промышленной пыли сернистый газ окисляется до SO_3 , который с влагой воздуха дает H_2SO_4 . Как следствие, pH воды в озерах снижается иногда до 4 (а норма 8). В такой среде невозможна жизнь не только рыб и водорослей, но даже микробов.

К тому же, кислотные дожди вызывают **коррозию** металлических (и не только) изделий⁴⁸. Помимо того, **кислая** вода растворяет соединения алюминия, ртути, свинца и т.п., которые **отравляют** гидросферу.

Ежегодно в мире получают около 100 млн. т H_2SO_4 , поэтому и вред от отходов ее производства окружающей среде очень большой. Тем более, что выбросы SO_2 в атмосферу происходят не только на предприятиях, производящих H_2SO_4 . В частности, на Норильском комбинате, где обжигают сульфиды: CoS , NiS и т.п. (чтобы затем получать соответствующие металлы). Здесь ПДК (предельно допустимая концентрация) SO_2 в воздухе превышена многократно, и вокруг Норильска тундра загублена...

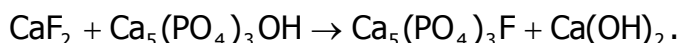
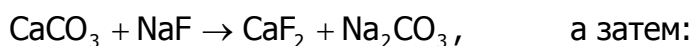
Местный поэт Ю. Бариев писал: «И будут здесь мертвые реки струиться меж черных лесов...». Но, как было напечатано в журнале «Химия и жизнь» еще в 80-ые годы: «...не **будут**, а такое **уже** происходит!!!». Так что **необходима** очистка газообразных отходов от сернистого газа, как бы дорого это ни стоило. Ученые разработали достаточно эффективные химические методы очистки. Один из таких способов – пропускание газов, содержащих SO_2 , через водную суспензию известняка:



Предлагается также исключить **обжиг** сульфидов (т.е. **пирометаллургический** способ передела руд), а обрабатывать их **водой**, насыщенной кислородом, в вибраторе-смесителе (это **гидрометаллургический** метод). При этом, например, из пирита сразу получается H_2SO_4 (но разбавленная, и ее надо концентрировать), а также оксид Fe_2O_3 – его можно использовать в металлургии. Подобные **безотходные** технологии – **будущее** промышленности.

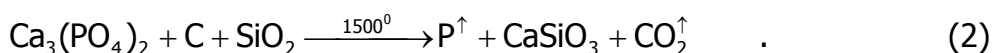
⁴⁷ Раньше серную кислоту получали из сульфида меди и называли «**купоросным** маслом» («купрум» на латинском языке означает «медь»), поэтому ее соли называют купоросами.

⁴⁸ Потери от коррозии составляют более 1 млрд. долларов в год.



Для скелета взрослого человека требуется немногим более 1 кг фосфора, но еще меньше – всего 12 г нужно для работы нервных клеток (в том числе головного мозга). Именно эти граммы нам необходимы для рождения мыслей. Кроме того, нехватка фосфора в организме приводит к утомляемости и раздражительности. Чтобы пополнить его запасы, нужно есть бобы, горох, чечевицу, фасоль, рыбную икру, мозг животных. Подчеркнем, что недостаток в почве фосфатов (а также соединений N) уменьшает урожайность растений, особенно зерновых (см. раздел 5.6).

Получают фосфор в промышленности из фосфатов **карботермически**, т.е. восстановлением **углем** («уголь» по-гречески – «карбос») **при прокаливании**. Причем процесс ведут в присутствии песка (SiO_2), который снижает т.пл. реакционной смеси и, к тому же, прочно связывает оксид кальция в силикат:



Образующиеся пары (P и CO_2) пропускают через воду. В ней фосфор практически не растворится и (как результат охлаждения) затвердевает.

Остальных р-элементов V группы в природе немного (кларк – 10^{-4} – 10^{-6} %), и находятся они в земной коре в виде **сульфидов**. Обжигом их переводят в **оксиды**, а затем восстанавливают до простых веществ, тоже прокаливая с углем.

5.2. Простые вещества

Реактивы не арбуз,
Их не пробуют на вкус –
Слезет кожа с языка
Иль уснете на века...

(«Инструкция» по т/б)

5.2.1. Структура и физические свойства

Азот (в отличие от кислорода) не имеет аллотропных форм (по составу молекул), ибо слишком прочна тройная связь в N_2 . Из-за **жесткости** этой связи частицы N_2 **слабо поляризуются**. Как следствие:

- **незначительна** растворимость азота (как и H_2) и в неполярных жидкостях, и в воде (около 15 мл N_2 в 1 л H_2O при об.у., что в 2 раза меньше чем в случае O_2);
- очень **низки** его т.пл. (-210°C) и т.кип. (-196°C), поэтому N_2 широко используется в качестве эффективного (и дешевого!) охладителя;
- из опыта общения с воздухом мы знаем, что азот не имеет цвета, запаха, вкуса, и в других отношениях при об.у. биологически достаточно **пассивен**.

Это отражено и в его названии, которое несет смысл: «не поддерживающий жизни»⁵⁰ [12]. (Ибо при исследовании свойств N_2 выяснилось, что в его атмосфере животные быстро погибают.)

В отличие от азота, фосфор, **каждый атом** которого образует по **три** σ -связи с **соседними**, имеет больше **вариантов** их объединения между собой, поэто-

⁵⁰ Однако, есть сведения, что даже при об.у. не только бактерии, но и человек способен усваивать азот воздуха, если не хватает белка в пище, и т.о. N_2 может поддерживать жизнь! Кроме того, под высоким давлением азот растворяется в липидах (жировых тканях) животных и человека, оказывая на них наркотическое действие. Так что N_2 при **определенных** условиях биологически активен.

му дает несколько аллотропных форм. Из них на практике чаще всего используются т.н. **белый** фосфор и **красный** (рис. 5).

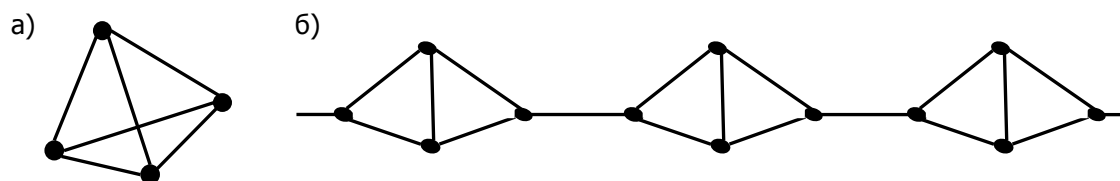


Рис. 5. Структуры молекул белого (а) и красного (б) фосфора.

Белый фосфор (желтоватое, мягкое, как воск вещество) получается при конденсации паров, образующихся по реакции (2), и состоит (как и пары при не очень высокой температуре) из тетраэдров P_4 (рис. 5а). Это **самые простые** молекулы, которые могут сформироваться при **трех** σ -связях у каждого атома.

Однако в тетраэдрах р-орбитали расположены друг к другу под углом 60° , что значительно отличается от **естественного** угла между ними (90°). Поэтому связи **напряжены** и со временем одна из них в каждой молекуле разрывается.

Благодаря появляющимся при этом **неспаренным** электронам (на р-АО) тетраэдры связываются друг с другом. (Теперь они уже искажены, ибо в них углы между р-орбиталями гораздо ближе к 90° , а значит, состояние фосфора становится более устойчивым.) Так получаются **цепи** P_n (рис. 5б), т.е. формируется **волокнистая** структура – это красный фосфор (порошок фиолетово-кирпичного цвета).

По описанному механизму P_4 при хранении (без доступа O_2 !) в об.у. медленно переходит в P_n , быстрее при нагревании (но **не выше** $240^\circ C$). Обратный процесс (образование белого фосфора) идет **выше** $240^\circ C$, но тоже в отсутствие O_2 (?).

Частицы P_n **значительно превосходят** молекулы P_4 по числу атомов, и (как следствие) по величине M_r . Потому и свойства этих аллотропных форм резко **различаются**. Так, белый фосфор (**в отличие** от красного) летуч, имеет запах (чесночный), растворим в неполярных жидкостях. Его т.пл. ($44,8^\circ C$) намного ниже, чем у красного ($600^\circ C$). И если P_n биологически достаточно пассивен, то P_4 – **яд**, а также вызывает долго не заживающие **ожоги** при попадании на кожу⁵¹.

5.2.2. Химические свойства

Азот при об.у. **очень инертен**. Невозможно сжечь его даже в чистом кислороде. А если в сосуд с N_2 внести **горящие** серу, фосфор, уголь или направить струю **подожженного** водорода, то они сразу же гаснут.

Пассивность азота (и биологическая, и химическая) объясняется высоким значением $E_{a.c.}$ [8] для процессов, идущих с участием N_2 (кинетический фактор!) Причины: очень **прочная** тройная связь в молекуле азота и **симметричность** данной частицы (а значит, **нулевые** эффективные заряды на ее атомах).

Однако, если N_2 **активировать** (разрядом, нагреванием или с помощью катализатора), то он **окисляет** даже пассивные М, такие как ртуть; а также неметаллы: фосфор (продукт P_3N_5), водород (NH_3 , точнее H_3N) кремний (Si_3N_4), бор (BN) и др., т.е. термодинамически N_2 является достаточно активным.

Фосфор с позиции **термодинамики** как **окислитель слабее** азота (из-за большего атомного радиуса Р и, значит, меньшей ЭО): окисляет лишь металлы, об-

⁵¹ Доктор Ватсон, испачкавший руку в белый фосфор (нанесенный на собаку Баскервилей), должен был серьезно пострадать – это одна из химических ошибок Конан Дойла.

разуя фосфиды (например, Na_3P , Ca_3P_2 , FeP и др.). Зато как **восстановитель** P_n (особенно P_4) намного сильнее, чем N_2 (?), – реагирует даже с серой (продукт – P_2S_5).

И с позиции **кинетики** P_n (тем более P_4) гораздо активнее, чем N_2 , т.к. (напоминаем) в любой аллотропной форме P нет тройных связей, как в молекуле азота, а лишь **ординарные**. Поэтому величина $E_{a.c.}$ для реакций с фосфором гораздо ниже, чем с N_2 и требует, в частности, меньшего нагревания. Например, в кислороде воздуха P_4 самовозгорается уже при температуре $38,5^\circ\text{C}$ ⁵², P_n – при 240°C (продукт одинаков – P_2O_5), а N_2 окисляется (до NO) лишь выше 3000°C (и только частично).

(Отметим, что белый фосфор взаимодействует с O_2 воздуха даже при об.у. (но медленно) с выделением **световой** энергии (свечение P_4 хорошо видно в темноте); отсюда название «**фосфор**», что по-гречески означает «**светоносный**».)

Благодаря высокой восстановительной активности, P используется в производстве спичек. Раньше в спичечные головки включали белый фосфор, и они часто самовозгорались. Теперь применяют только красный, причем он входит в состав намазки на коробке, а спичечные головки содержат серу и бертоллетову соль. При трении спички о коробку P_n переходит в P_4 ⁵³, который легко воспламеняется под действием KClO_3 (продукты: P_2O_5 и KCl) и поджигает S, а сера – древесину спички.

Мышьяк, сурьма и висмут (в силу их **достаточной** металличности (?)), идут на приготовление сплавов с другими M; As используется также в полупроводниковой технике, а его соединения – в медицине. Установлено, что микроколичества мышьяка жизненно необходимы (в частности, его недостаток в организме приводит к анемии крови), но в больших дозах – это яд! (Что известно из художественной литературы.) Название «мышьяк» – это видоизмененное «мышинный яд» (ибо соединением As_2O_3 , т.н. «белым мышьяком» обычно травили мышей).

Азот, благодаря его **пассивности**, используют часто как **инертную** среду (например, для проведения реакций, исключающих присутствие активных веществ воздуха: O_2 или CO_2), но **главное** – N_2 является сырьем при синтезе аммиака.

5.3. Аммиак и соли аммония

5.3.1. Получение аммиака

Аммиак NH_3 (рис. 6) – это нитрид водорода, т.е. вещество, в котором ст.ок. азота равна (-3). Является экзосоединением и, значит, реакция:



идет с выделением тепла (46,2 кДж/моль). Следовательно, как и при окислении SO_2 до SO_3 , увеличение температуры должно снижать выход продукта, но в промышленности вынуждены повышать T до 400°C (несмотря на присутствие катализатора), чтобы скорость процесса была достаточно высокой.

Кроме того, для большего выхода NH_3 увеличивают давление до 200-1000 атмосфер, поскольку реакция (3) идет с уменьшением объема. Но даже в этих жестких условиях выход аммиака не более 30%.

Правда, его **легко отделить** от непрореагировавших исходных веществ (азота и водорода), т.к. NH_3 имеет сравнительно высокую т.кип. (–

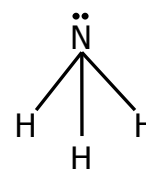


Рис. 6. Структура NH_3 . (пирамида).

⁵² Во избежание самовозгорания белый фосфор хранят и режут под водой.

⁵³ Если в темноте чиркнуть спичкой о коробок сильно, но недостаточно, чтобы спичка загорелась, то при этом на коробке возникает светящийся след из-за образующегося белого фосфора.

33,4°C) благодаря действию между его молекулами Н-связей. А под большим давлением, которое создается в системе при синтезе аммиака, он **сжижается** даже при комнатной температуре⁵⁴. (Остающиеся при этом газы N₂ и H₂ возвращаются в колонну синтеза NH₃.)

Отметим, что при подборе катализатора для получения аммиака было испытано около 4000 веществ, пока не нашли достаточно эффективный – **сплав** железа и никеля (который, растворяя водород, атомизирует его, делая более активным).

И до сих пор ведутся работы по улучшению катализатора (например, добавлением к нему т.н. активаторов), чтобы снизить температуру процесса и, значит, повысить выход аммиака. Его мировое производство составляет десятки миллионов тонн в год. Поэтому даже небольшое увеличение выхода NH₃ оборачивается большим сокращением затрат на его получение. Испытаны уже тысячи веществ, но пока катализаторы, созданные человеком, далеки по эффективности от **биологического**, который работает в азобактериях и связывает азот воздуха при **обычных** условиях.

Подчеркнем, что **в отличие от аммиака**, соединения фосфора с водородом, из-за большого (сравнительно с N) радиуса атома и невысокой электроотрицательности Р (равной 2,1, а у N – 3) **значительно менее устойчивы** и **самовоспламеняются** на воздухе [12]. (Например, на кладбище, где они образуются при разложении трупов – отсюда легенды о «блуждающих огнях».)

5.3.2. Физические и химические свойства

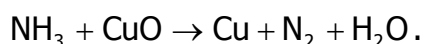
Аммиак представляет собой бесцветный газ и со столь **резким** запахом, что вдыхание его (в малых дозах!) приводит людей, потерявших сознание, в чувство.

Растворимость аммиака в воде **максимальна** среди известных газов (в 1л – 900 л при 0°C), что объясняется **полярностью** частиц NH₃ (рис. 6) и их способностью к образованию Н-связей с молекулами растворителя. Кроме того, имеющаяся у атома азота НЭП (на рис. 6 она изображена жирными точками) **слабее** удерживается ядром N, чем НЭП ядром O в молекуле воды (из-за большего r азота и меньшего заряда его ядра). Как следствие, эта электронная пара легче предоставляется на донорно-акцепторную связь с протоном⁵⁵ воды. В результате чего образуются **устойчивые** гидраты аммиака, например, NH₃ · H₂O (точнее: H₃N · HOH), что значительно повышает растворимость NH₃. К тому же, в его водном растворе⁵⁶ часть молекул гидрата аммиака (примерно 4 из 1000) находится в **диссоциированном** состоянии:



При диссоциации протон H₂O передается молекуле NH₃ **полностью**, а оставшийся от воды OH⁻-ион создает **щелочную** среду. Но поскольку гидрат аммиака является **слабым** электролитом (см. значение K_d), то создает не сильно щелочную среду: pH около 11, т.е. [OH⁻]=10⁻³ моль/л. (А раствор гидроксида натрия может иметь pH>14.)

Из-за стремления N в наиболее устойчивую (нулевую) ст.ок. аммиак проявляет себя как восстановитель. Например, по отношению к оксидам металлов:



⁵⁴ Жидкий аммиак используется как охладитель, а также в качестве растворителя (менее полярного, чем вода).

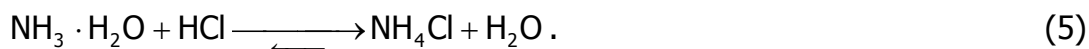
⁵⁵ Благодаря способности NH₃ присоединять протон возможна очистка воды от аммиака с помощью **катионитов** в Н-форме – это твердые нерастворимые в воде полимерные, а потому **очень многоосновные** кислоты. Ионы Н⁺ данных кислот образуют прочную связь с молекулами NH₃, поэтому аммиак поглощается из воды (при прохождении ее через слои гранул катионита).

⁵⁶ Раствор аммиака в воде называют аммиачной водой или (в медицине) нашатырным спиртом.

Еще легче аммиак (тоже переходя в N_2) восстанавливает Cl_2 (до Cl^-) и H_2O_2 (до H_2O).

5.3.3. Соли аммония

При добавлении кислоты равновесие (4) смещается вправо как результат связывания OH^- -ионов в H_2O , т.е. идет обычная реакция нейтрализации:

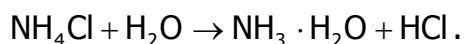


При этом образуется **соль** NH_4Cl , которая называется нашатырем или хлоридом **аммония**. Когда в Древнем Египте людям, потерявшим сознание, давали нюхать нашатырь, то он «возвращал их к жизни» (?). За это его считали «божественным веществом», т.е. **аммонием** (в честь царя Амона, считавшегося сыном Бога). Позже **все** соли, содержащие катионы NH_4^+ , стали называть солями аммония.

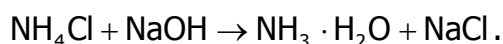
Подчеркнем, что донорные свойства аммиака из-за наличия НЭП столь сильны, а следовательно, ХС азота с 4-м H^+ столь прочна, что NH_4^+ сохраняет свою **целостность** при реакциях обмена солей аммония с другими солями или с кислотами:



То есть в этих реакциях NH_4^+ подобен **обычному** простому катиону, например, K^+ . Но поскольку соли аммония соответствуют слабому основанию (см. значение K_d для равновесия (4)), то в водных растворах идет **гидролиз** этих солей по **катиону** и он **разрушается**. А значит, реакция (5) обратима. Даже сухие соли аммония гидролизуются под действием влаги воздуха. Например:

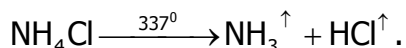


Образующийся при этом гидрат аммиака **легко отщепляет** NH_3 . (Поэтому им пахнут все соли аммония⁵⁷.) Гидролиз (а значит, и запах!) резко усиливается при добавлении щелочи, т.к. ионы OH^- , связывая протоны в молекулы очень слабого электролита H_2O , переводят NH_4^+ в гидрат аммиака практически полностью:



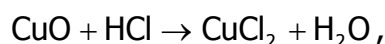
(Данная реакция является **качественной** на ионы **аммония** – их присутствие легко устанавливается по запаху, характерному для **аммиака**.)

Разрушается NH_4^+ также при **нагревании** раствора, например, нашатыря, а тем более сухой соли:



При этом разрываются химические связи (между NH_3 и H^+), поэтому процесс называется **химической** возгонкой (в отличие от **физической**, например, I_2 (см. выше), идущей без разрушения **ХС**). Если получающуюся смесь газов (NH_3 и HCl) охладить, то снова образуются кристаллы NH_4Cl .

Возгонка солей аммония используется для отделения их от нелетучих веществ (в частности, $NaCl$). Кроме того, способность нашатыря разлагаться помогает, например, очищать поверхность медного паяльника от CuO . А именно: хлороводород (он образуется из NH_4Cl на горячем паяльнике) реагирует с оксидом меди:



⁵⁷ Что будет, если кристаллы нашатыря рассыпать на столе и не убирать достаточно долго?

а NH_3 восстанавливает медь в CuCl_2 до Cu^0 (другие продукты: N_2 и HCl).

5.4. Оксиды и гидроксиды азота. Соли

5.4.1. Получение оксидов и кислот

При нагревании аммиак горит в кислороде (зеленым пламенем) с образованием N_2 и воды. (По этой реакции при формировании земной атмосферы весь NH_3 , который был когда-то ее **основным** компонентом, окислился до азота (кислородом, выделявшимся из раскаленных недр Земли)).

Однако, если процесс проводить в присутствии катализатора (Pt), то окисление аммиака идет до NO . Это используется в **производстве азотной кислоты**. Образующийся оксид NO (бесцветный газ) затем легко (при об.у.) окисляется кислородом воздуха до NO_2 (бурый газ). А диоксид азота реагирует с водой, насыщенной кислородом под давлением 5 МПа, давая 65%-ый раствор HNO_3 . (Примерно 1/3 промышленного аммиака идет на производство азотной кислоты, ее солей и др.)

Отметим, что **прямое окисление** N_2 кислородом до NO требует или сильного нагрева (см. раздел 5.2.2) или применения электрической дуги, что тоже очень дорого. В атмосфере Земли данная реакция осуществляется под действием разрядов (их каждую секунду происходит около 100). Эти разряды наряду с азобактериями обеспечивают круговорот N в природе (рис. 7).

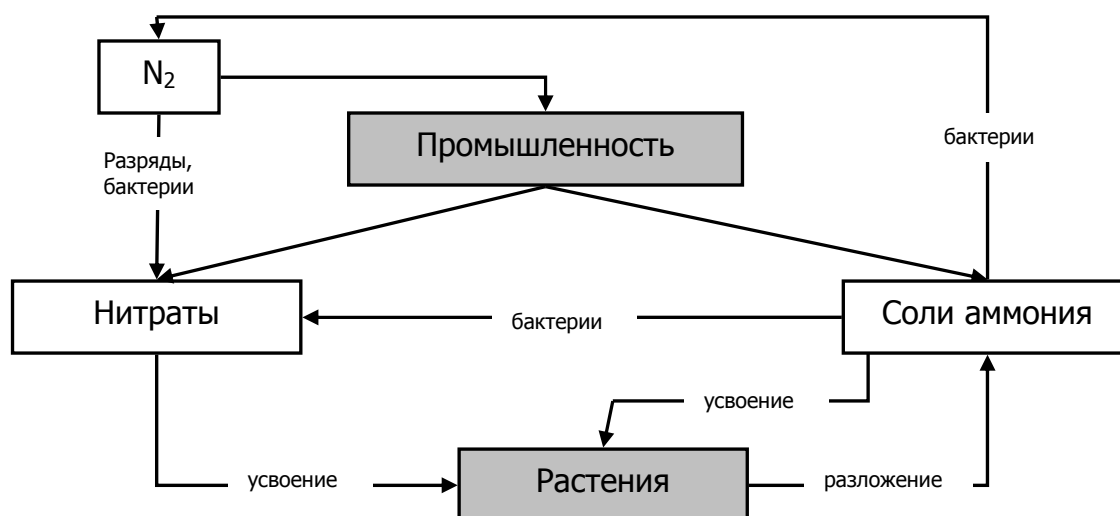


Рис. 7. Круговорот азота в природе.

Подчеркнем, что диоксид азота, реагируя с водой при об.у. **в отсутствие** O_2 , **дисмутирует**⁵⁸ с образованием **смеси** азотной и **азотистой** кислот.

Чистую азотистую кислоту получают **гидратацией** N_2O_3 , который соответствует этой кислоте по ст.ок. N . Данный оксид образуется охлаждением равномолярной смеси NO и NO_2 . (Но уже при об.у. N_2O_3 распадается на исходные оксиды.)

Чистую азотную кислоту можно синтезировать гидратацией N_2O_5 (твердого вещества), поскольку в нем ст.ок. N та же, что и в азотной кислоте. Но это дорогой способ, т.к. сам оксид азота (V) получают, действуя на NO_2 очень сильным (а значит,

⁵⁸ При взаимодействии NO_2 со щелочью тоже идет дисмутация, которая дает смесь нитрат- и нитрит-анионов. Эту реакцию используют для очистки отходящих производственных газов от токсичных оксидов азота. Подчеркнем, что оксид азота (II) не реагирует со щелочью (или с водой) без O_2 , окисляющего его до NO_2 , поэтому следят, чтобы кислорода было достаточно.

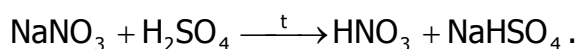
недешевым!) окислителем (например, **озоном**). К тому же, N_2O_5 легко при об.у. отщепляет кислород, переходя снова в **устойчивый** диоксид.

Характеристики 3-х наиболее стабильных оксидов азота даны в таблице 5.

Таблица 5. Характеристики наиболее устойчивых оксидов азота.

Оксид	Графическая формула	Характеристика оксида	
		как окислителя	как восстановителя
N_2O^{59}	$N \equiv N \cdots O$	Сильный (до N_2)	очень слабый (до NO)
NO	$\cdot N \equiv O$	слабый (до N_2)	средний (Cl_2 до NOCl)
NO_2	(см. раздел 1.2.2)	Средний (до N_2)	слабый (F_2 до NO_2F)

Раньше HNO_3 получали в промышленности, действуя концентрированной серной кислотой на **природную** селитру (воздушно-сухую):



Однако синтез азотной кислоты из аммиака (см. выше) **настолько** ее удешевил, что, напротив, стали применять HNO_3 **в производстве ее солей**.

В лаборатории используют готовую (товарную) азотную кислоту или получают реакцией серной кислоты с нитратом бария. (Почему берут соль **бария**?)

5.4.2. Свойства и применение

Азотная кислота по сравнению с азотистой, во-первых, **сильнее** (?), а во-вторых, более устойчива – даже выделена в **свободном** состоянии (это бесцветная жидкость с т. кип. $86^\circ C$). Однако она (и в виде водного раствора) разлагается при об.у. (хотя и медленно) на NO_2 , O_2 и H_2O .

Продукты взаимодействия HNO_3 с металлами зависят как от **концентрации** кислоты, так и от **активности** М. Например, цинк восстанавливает разбавленную азотную кислоту до ионов аммония, а концентрированную – до оксида азота (I), в то время как медь – лишь до оксида азота (II) и оксида азота (IV) соответственно.

Концентрированная азотная кислота (**как и серная** – см. раздел 4.6), благодаря образованию при ее разложении **атомарного** кислорода, **растворяет** даже серебро (но не Au, Pt и т.п.), хотя **пассивирует** железо, алюминий и хром (?).

Кроме того, конц. HNO_3 легко окисляет простые вещества многих **неметаллов**: графит до CO_2 , фосфор до H_3PO_4 , серу до H_2SO_4 , иод до HIO_3 [12] и др., восстанавливаясь при этом, как правило, до оксида азота (II). Реагирует она и с **органическими** веществами – основные продукты их полного окисления: CO_2 и H_2O .

Очень концентрированная азотная кислота легко **воспламеняет** опилки и другие горючие материалы (используется как окислитель ракетного топлива).

Кроме того, азотная кислота применяется для приготовления лекарств, пластмасс, красителей, искусственных волокон и т.п. А также взрывчатых веществ (например, нитроглицерина, который является основой динамита).

5.4.3. Нитраты и нитриты

Соли азотной и азотистой кислот стабильнее самих кислот (?), но при достаточном нагревании тоже разлагаются. В частности, нитраты ЩМ отщепляют атомар-

⁵⁹ N_2O называют «веселящим газом», т.к. он оказывает на организм наркотическое действие (правда, слабое), и еще в 1844 года использовался в медицине для обезболивания при операциях.

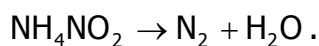
ный кислород, переходя в достаточно устойчивые нитриты⁶⁰. А нитриты металлов от Mn до Cu (в ряду напряжений) термически не стабильны (?), поэтому N-содержащие соли этих M разлагаются при нагревании с образованием их **оксидов**:



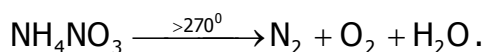
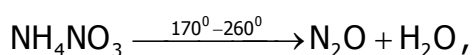
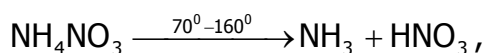
Нитраты благородных M (тем более (?), их нитриты) дают **металл** вместо оксида:



Термодинамически наименее устойчив из N-содержащих солей – **нитрит** аммония:



Нестабилен и его **нитрат**, причем в зависимости от T получаются **разные** продукты:



Последняя реакция идет со взрывом. В ней (в качестве промежуточного продукта) образуется **атомарный** кислород, поэтому NH_4NO_3 используют как составляющее аммонала (бездымного пороха) вместе с порошками угля и алюминия.

Качественная реакция на нитрат-ионы – появление бурого газа при действии конц. H_2SO_4 на анализируемое вещество в присутствии меди. (При этом вначале получается диоксид серы (почему?), который восстанавливает NO_3^- до NO_2 .)

Качественной реакцией на нитрит-ионы является обесцвечивание малинового раствора перманганата калия в сернокислой среде. (Основные продукты взаимодействия: нитрат-анионы и катионы марганца (II).)

5.5. Кислородосодержащие соединения фосфора

В отличие от азота, оксиды которого термодинамически нестабильны (к распаду на N_2 и O_2), фосфор образует с кислородом **очень прочные** ХС (?), т.ч. его оксиды устойчивы к отщеплению кислорода.

Оксиды фосфора P_2O_3 и P_2O_5 синтезируют, сжигая P при недостатке и избытке O_2 соответственно. С водой они дают кислоты: **фосфористую** H_3PO_3 и **фосфорную** H_3PO_4 . (Причем H_3PO_4 получается через образование вначале **метафосфорной**⁶¹ кислоты HPO_3 .)

Все рассмотренные выше фосфорсодержащие вещества – **твердые**, в отличие от большинства аналогичных соединений азота [12].

Вследствие **невысокой** ЭО фосфора его гидроксиды **слабы** и как **кислоты** (даже (?) HPO_3), и как **окислители** (с металлами реагируют лишь за счет H^+ , ибо P очень устойчив в **положительных** ст.ок., особенно в **высшей** (более, чем S (?)).

Поскольку H_3PO_4 трехосновна, то могут быть получены и дигидрофосфаты (в частности, NaH_2PO_4), и гидрофосфаты (Na_2HPO_4), и средние соли (Na_3PO_4).

⁶⁰ Если на раскаленный уголь бросить щепотку KNO_3 , то возникает яркая вспышка (из-за высокой скорости сгорания угля в «O»). Поэтому нитрат калия (в смеси с 10% S и 15% угля) входит в состав **пороха** (продукты его взрыва: K_2S , K_2O , SO_2 и CO_2).

⁶¹ Приставка «мета» означает, что в гидроксиде минимальное содержание воды (если от H_3PO_4 «отнять» одну молекулу воды, то и получится HPO_3).

Из средних растворимы в воде только фосфаты ЩМ, а остальные – лишь в **кислотах** (как результат образования слабодиссоциирующих гидро- и дигидрофосфат-ионов). Поэтому именно в **нейтральной** (а не в кислой!) среде нужно проводить **качественную** реакцию на PO_4^{3-} . (Например, с раствором нитрата серебра, дающим с фосфат-анионами **желтый осадок** Ag_3PO_4 .)

5.6. Минеральные удобрения

Природные фосфаты кальция при обработке кислотами, в частности, **серной**, в зависимости от **количества** кислоты дают или среднерастворимый продукт CaHPO_4 (**преципитат**), или $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (**суперфосфат**), или H_3PO_4 . (Последние два вещества **хорошо** растворяются в воде.) Если на фосфат кальция действовать **фосфорной** кислотой, то получается т.н. **двойной суперфосфат**, т.е. **без балласта** CaSO_4 (который образуется при использовании H_2SO_4).

Все указанные фосфаты кальция (и кислые, и даже средний $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) являются **фосфорными удобрениями**. Но важно химически грамотно выбирать, какой из них вносить в данную почву. Например, **средний** фосфат лучше применять на **кислых землях**⁶², т.к. в них он, взаимодействуя с органическими кислотами, переходит в **растворимую** форму (и т.о. приобретает способность всасываться корнями растений). При этом одновременно **снижается кислотность** почвы, благодаря чему улучшается ее качество. (В частности, повышается проницаемость для воды и воздуха, что способствует лучшей жизнедеятельности полезных микробов.)

Очевидно, **кислые** фосфаты кальция можно вносить лишь в **достаточно щелочные** земли ($\text{pH} = 7 - 8$). (Почему?)

Кроме фосфорных удобрений используют тоже очень нужные растениям **азотные** (нитраты, соли аммония) и **калийные** (соли калия), а также **двойные** удобрения (содержащие и P, и N): $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$. Причем в кислые почвы вносят не гидролизующиеся (по катиону) соли KCl , KNO_3 , NaNO_3 или аммиачную воду. А не кислые земли можно удобрять, например, нитратом аммония NH_4NO_3 (богатым азотом!), который гидролизуясь понижает pH природной воды (?).

Без вмешательства человека почвенные запасы азота, фосфора, калия (а также кальция и др.) восстанавливаются естественным путем при разложении останков растений и животных. В частности, азот- и фосфорсодержащие **органические** вещества перерабатываются микробами в **неорганические** соединения, которые усваиваются растениями. (Так осуществляется естественный оборот P в природе.)

Но если урожай уносится с полей, то необходимо вносить в землю не только **макроудобрения** (указанные выше), но и **микро-**, т.н. витамины полей. Это соединения бора⁶³, меди, кобальта, марганца, цинка, молибдена и иода. Они требуются в **очень** небольших количествах, а превышение нормы вредит растениям.

Передозировка опасна и в случае макроудобрений, т.к. их избыток из почвы вымывается в водоемы и способствует разрастанию водорослей, поглощающих растворенный в воде кислород, поэтому гибнут рыбы и др. К тому же, **анаэробное** (т.е.

⁶² Почва кислая, если ионов H^+ в ее природном растворе в 300 раз больше, чем в чистой воде.

⁶³ Бор – единственный неметалл в IIIA подгруппе [12]. Его вносят в почву в виде **борной кислоты** H_3BO_3 или **бур** $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Эти вещества являются природными соединениями B). Причем бура в водном растворе гидролизуетсся с образованием H_3BO_3 . Борная кислота – **одноосновна**, поскольку она (как и амфотерные гидроксиды [7]) способна диссоциировать по кислотному типу лишь за счет молекулы H_2O , связанной своим кислородом с атомом бора (?). А значит, полная ее формула: $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, точнее: $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$. (В квадратных скобках записывают **сложные** частицы, которые **слабо диссоциируют** в воде, – их называют комплексами – см. «Комплексные соединения» в конце раздела 7.4.6). Напишите сами **уравнения** диссоциации борной кислоты и ее реакции со щелочью.

без доступа O_2) разложение останков организмов приводит к образованию веществ, которые превращают водоемы в болота.

Особенно опасна передозировка **нитратов**, т.к. с растениями, поглотившими их, нитраты попадают в живые организмы, где превращаются в **нитриты**. Последние делают гемоглобин неспособным переносить кислород (поэтому возможна даже смерть), а также провоцируют раковые заболевания.

Ученые полагают, что удешевить процессы связывания азота и одновременно избавиться от лишних нитратов в пище, можно, применяя **нетрадиционные** технологии. Например, с помощью плазмотрона удастся из азота и уксусной кислоты сразу синтезировать аминокислоты, но пока с малым выходом.

Помимо использования в качестве сельскохозяйственных удобрений фосфаты идут также на приготовление моющих средств и как добавки в корм животным. В последнем случае для синтеза фосфата кальция применяют H_3PO_4 , полученную сжиганием **чистого** фосфора (с последующей гидратацией P_2O_5), поскольку природные минералы содержат вредные для скота примеси, например фторид-ионы.

Глава 6. Углерод и кремний

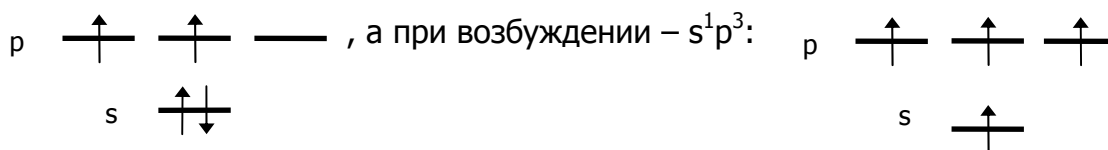
Много веков в земле лежали не шевелясь
могучие черные великаны.

Д.И. Менделеев, Основы химии, 1868г

6.1. Общая характеристика. Нахождение в природе. Получение

К р-элементам IV группы относятся углерод, кремний, германий, олово и свинец. Причем С – довольно распространенный Э на Земле (0,14%), а Si (16,7%) занимает **2-е** место после О. Его аналогов несопоставимо меньше (примерно по $10^{-4}\%$).

Атомы элементов данной группы в невозбужденном состоянии имеют электронную конфигурацию валентного слоя s^2p^2 , т.е.:



Как следствие, они образуют соединения в степенях окисления +2, +4 и –4. Но только углерод достаточно устойчив в ст.ок. –4, чтобы находиться в ней в природе – в виде **углеводородов** (поскольку лишь он имеет сравнительно высокое значение ЭО, равное 2,5, а у остальных – 1,9 и ниже).

Кроме того, С встречается на Земле и в виде **простых** веществ (в частности, в составе углей⁶⁴). Природные же соединения **аналогов** углерода – **сложные вещества**, например: SnO_2 (минерал касситерит) и PbS (т.н. свинцовый блеск).

Хотя С и назван (в 1797 году) углеродом (**углерождающим**), но основные его природные запасы – не угли, а **карбонаты** (известняк, мрамор, мел и т.п.).

Кремний представлен на земле **кислородными** соединениями, которые составляют 58,3% земной коры. Это **кремнеземы** SiO_2 (песок, кварц⁶⁵, топаз, аметист), **силикаты** (асбест MgSiO_3 , слюда, полевошпатовый шпат (см. сноску 76)) и другие. А также граниты, сиениты⁶⁶, т.е. спрессованные природой смеси песка, слюды и полевошпатового шпата. В микроколичествах Si находится в человеческом организме и играет важную биологическую роль, причем чем старше человек, тем меньше в нем Si.

Технический (т.е. сравнительно грязный) кремний в промышленности получают из природного оксида **карботермически** (?), как и его аналоги, но PbS предварительно обжигом переводят в PbO .

6.2. Структура и физические свойства простых веществ

Особенности углерода. Все простые вещества С образованы атомами углерода в возбужденном состоянии sp^3 , т.е. не имеют НЭП, а поскольку при этом еще и атомный радиус С достаточно мал, то **σ -связь** С–С оказывается **максимально прочной** (после Н–Н – см. раздел 2.3).

Кроме того, атомы углерода менее склонны, чем N, давать π -перекрывания (из-за большего радиуса С). Поэтому частицы C_2 , хотя и существуют [12], но, в отличие от N_2 , не стабильны. Напротив, гораздо более **устойчивы гомоядерные по-**

⁶⁴ Содержание углерода в антраците 96%, в буром угле – 72%, а в сухой древесине – 50%.

⁶⁵ К кварцам относится и горный хрусталь (размер его природных кристаллов достигает 2 м.

⁶⁶ Из сиенита сложены знаменитые «Красноярские Столбы».

лимеры, в которых атомы углерода имеют по **четыре** σ -связи. Это и простое вещество алмаз (см. ниже), и многочисленные органические соединения.

Однако, атомы С могут формировать между собой и достаточно эффективные π -перекрывания. Причем в зависимости от кратности связи (к.с.) между атомами углерода, различают несколько аллотропных форм С. Например, алмаз (к.с.=1), графит (к.с.=1,3), карбин (к.с.=2). Рассмотрим их подробнее.

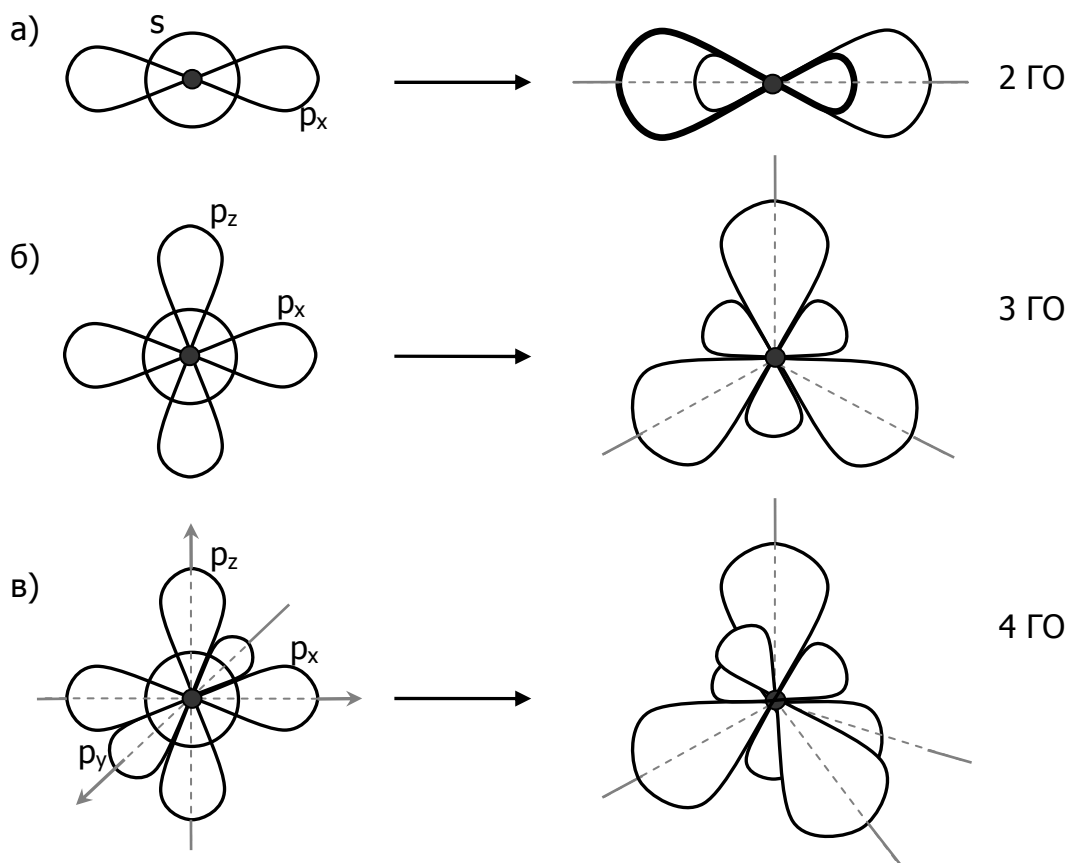


Рис. 8. Гибридизация орбиталей а) sp , б) sp^2 , в) sp^3 .

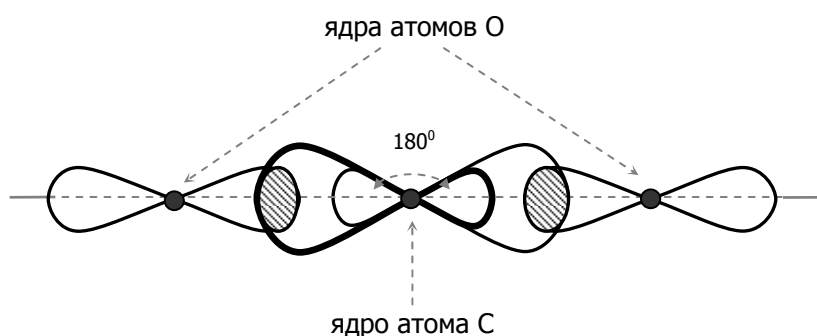


Рис. 9. σ -перекрывание sp -гибридных орбиталей атома углерода с p_x -орбиталями кислорода в молекуле CO_2 .

Карбин. Данное простое вещество углерода имеет, как и пластическая сера, **волокнистую** структуру, но его волокна не зигзагообразные, а **линейные**.

Рассмотрим, почему. Когда атомы С **возбуждены**, то **неспаренные e** есть и на их $2s$ -орбиталях. И тогда спариванием именно этих **s-электронов** два атома уг-

лерода формируют между собой σ -связь C–C. (Поскольку 2s-АО **ниже** по энергии (чем 2p-), то их перекрывание дает более прочную ХС.)

Вторую σ -связь (уже с третьим С) один из атомов углерода создает, используя 2p_x-орбиталь. При этом **шаровая** s-АО и **гантелеобразная** p-орбиталь атома С, образующего две σ -связи, **смешиваются** между собой, давая **две смешанные**, т.е. **гибридные орбитали** (ГО). Они имеют **одинаковую** форму – **промежуточную** между шаром и гантелью. (На рис. 8«а» и 9 одна из ГО для наглядности нарисована более жирной линией.) Такой процесс смешивания s-орбитали и **одной** p-орбитали называется **sp-гибридизацией**.

Поскольку ГО имеют **асимметричную** форму, то они в **большей** степени перекрываются с орбиталями других атомов (при формировании σ -связи с ними, как показано на рис. 9), и потому образуют **более прочные** ХС.

Подчеркнем, что угол между осями двух σ -связей при sp-гибридизации равен 180°, т.к. гибридные орбитали из-за отрицательного заряда электронов, находящихся на них, **отталкиваются**, т.е. стремятся к **максимальной удаленности** друг от друга. Как следствие, фрагмент из 3-х атомов получается **линейным** (рис. 9). А поскольку в карбине **все** атомы углерода в цепях, образуя по две σ -связи, имеют sp-гибридизацию своих орбиталей, то эти цепи тоже **линейны**. При этом 2p_z и 2p_y-орбитали каждого атома С в карбине участвуют в π -перекрывании, давая двойные (или тройные) связи в цепи: ... = C = C = C = ... (... – C \equiv C – C \equiv ...).

Графит. В нем **все** атомы углерода образуют по 3 σ -связи с тремя соседними С, используя s-, p_x- и p_z-орбитали (рис. 8«б»). А значит, имеем sp²-гибридизацию, при которой углы между осями связей равны по 120°. Таким образом фрагмент из 4-х атомов представляет собой **плоский треугольник** (см. рис. 10 – обведенное пунктиром). Треугольные фрагменты, объединяясь между собой, дают **плоский слой**, составленный из шестиугольников (рис. 10), в которых углы как раз по 120°.

Итак, решетка графита построена из слоев. Они связаны между собой с помощью ММС (каких?). А четвертая орбиталь (p_y-) каждого атома С графита участвует в **общем** π -перекрывании со всеми атомами своего слоя. Это **общее π -перекрывание** обеспечивает p_y-электронам подвижность, **достаточную**, чтобы графит имел серый, как многие М, цвет и проводил ток (вдоль слоев, но не перпендикулярно к ним).

В целом решетка графита прочная, благодаря чему он термостоек (т.пл. 3800°C), поэтому из него делают огнеупорные изделия, например, тигли. Но поскольку ММС между слоями значительно **слабее**, чем ХС в слое, то возможно довольно легкое **отслаивание** графита. В частности, при надавливании им на бумагу, на ней остается его серый след. Поэтому графит (его название в переводе с немецкого означает «пишущий») используют для изготовления карандашей, а также в технике в качестве твердой смазки между трущимися деталями.

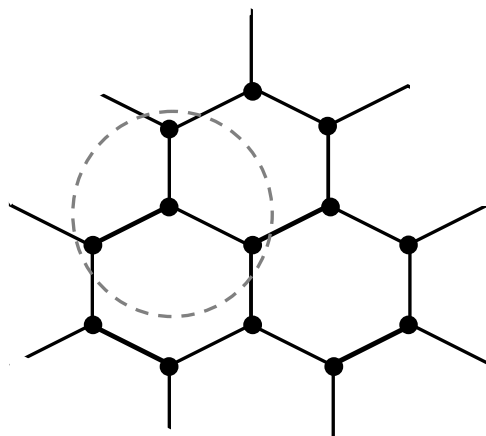


Рис. 10. Фрагмент слоя графита.

Отметим, что многие простые соединения С (кокс, сажа⁶⁷, основное вещество угля и т.п.) являются **мелкокристаллическими** разновидностями графита.

Алмаз – самая прекрасная форма углерода (прозрачное вещество, сильно преломляющее световые лучи). В нем все 4 орбитали С (s- и три p-) **каждого** атома углерода участвуют в σ -перекрываниях с АО **четырёх** соседних атомов С. А значит, имеем sp^3 -гибридизацию (рис.8«в»), при которой углы между осями ХС $\approx 109^\circ$, а 5 атомов С, таким образом связанных, образуют **тетраэдр**, т.е. объёмную форму.

Как результат того, что каждый атом углерода в алмазе (кроме поверхностных) имеет по **четыре** σ -связи, тетраэдры оказываются соединёнными между собой **только** химическими связями (нет ММС!), и значит, имеем **координационную** решётку, т.е. наиболее **стабильную** А поскольку σ -связи С–С **максимально** прочны (прочнее, напомним, лишь в молекуле H_2), то, как следствие, алмаз – **самое твёрдое вещество** из известных (его название на арабском означает «твёрдейший»).

Благодаря столь высокой твёрдости, применение алмазов в промышленности в 2-3 раза увеличивает мощность оборудования, а также срок его службы. Используют их для резки стекла, шлифования твёрдых материалов, бурения горных пород и др. Причем почти половина применяемых образцов получены искусственно из графита.

Один из способов синтеза алмаза – действие на сильно нагретый графит **сверхвысокого** давления, которое сближает слои графита настолько, что **между ними** формируются σ -связи (перекрыванием p_y -орбиталей).

При этом sp^2 -гибридизация переходит в sp^3 -, а значит, **слоистая** решётка сменяется **координационной** (как следствие, исчезают проводимость и «пачкающие» свойства), т.е. образуется **алмаз**. По твёрдости он как настоящий, но внешне не привлекателен (из-за примеси графита). Так что для украшений годятся лишь природные алмазы. Самый крупный из них весит 600 г.

Сравнительно недавно получены новые простые вещества С: **трубчатый углерод** (его молекулы имеют вид трубок), **фуллерены** (состоящие, например, из «шаров» C_{60} или C_{70}) и др. И все они построены, как и графит, из шестиугольников, а также **пятиугольников**, что делает слои **не плоскими** [12].

Алмазоподобные структуры других веществ.

(1) Решётку, подобную алмазу, имеют также кремний и германий. Однако связи в них длиннее (из-за большего, чем у С, атомного радиуса), а значит, **слабее**, поэтому Si, особенно Ge по твёрдости **уступают** алмазу.

Но если ХС **менее прочные**, значит, связывающие электроны **более свободны**. А в кремнии и, тем более в германии, **е настолько** свободны, что эти вещества (в отличие от алмаза – прозрачного **диэлектрика**) непрозрачны и являются **полупроводниками**. Благодаря последнему Si и Ge используют для изготовления солнечных батарей, работающих, в частности, на космических аппаратах.

Простые вещества остальных р-элементов IVA группы относят к **металлам** (раздел 7.3), т.к. в них атомы **достаточно плотно упакованы** (например, в решётке олова у каждого атома Sn шесть «соседей»). Хотя ниже $13^\circ C$ (особенно быстро на морозе) **металлическое** олово (белого цвета) превращается в порошкообразное серое со структурой **алмаза** и полупроводниковыми (?) свойствами. (Считают, что из-за указанного превращения погибла экспедиция Скотта на Южном полюсе, т.к. банки с топливом, запаянные **оловом**, на морозе раскрылись, и топливо вытекло.) Раньше такое превращение Sn считали его **болезнью** – т.н. «оловянной чумой».

⁶⁷ Сажа – это не только налет в трубах печей, мешающий горению, но и очень полезное вещество. Из сажи готовят типографскую краску (читаемые вами буквы из нее), черную тушь, крем для обуви. Автопокрышки на 1/3 состоят из сажи, которая значительно повышает их прочность и т.д.

(2) Алмазоподобное строение (при sp^3 -гибридизации АО) могут иметь и сложные вещества, например, карборунд SiC (все четыре σ -связи сформированы **неспаренными** электронами, как и в случае алмаза или серого олова). По твердости карборунд немного уступает алмазу (?), зато превосходит его в термостойкости. Так, алмаз выше 1200°C (без доступа O_2) переходит в графит, а SiC лишь плавиться при 2830°C . Поэтому его используют для изготовления точильных камней и шлифовальных кругов, поверхность которых при работе **сильно раскаляется**.

(3) Даже во льду, где лишь 2 σ -связи каждого атома кислорода с водородом образованы неспаренными электронами, а две другие являются всего лишь Н-связями, все равно происходит sp^3 -гибридизация орбиталей кислорода. И как результат, лед имеет алмазоподобную структуру и то же блесит. Это отражено в народной сказке «Морозко», где нерадивая сестра в «награду» получает кусочки льда вместо алмазов, но, пока они не растаяли, не замечает подмены...

6.3. Химические свойства простых веществ

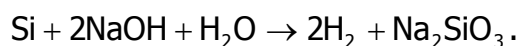
Атомы углерода, имея **среднее** значение ЭО, примерно в одинаковой степени склонны и **отдавать**, и **присоединять** электроны. Поэтому простые вещества С (в частности, графит) могут быть соответственно как **восстановителями**, так и **окислителями**, но **не** сильными.

Окисляются графитом, в основном, металлы. При этом продукты реакций со ЩМ и ЩЗМ являются карбидами с **ионной** решеткой (как, например, Na_4C или Ca_2C). А соединения С с d-металлами (в частности, Fe_3C) относятся к веществам с **ковалентной** координационной решеткой. Окисляются графитом (но в жестких условиях) также кремний (продукт – **карборунд** SiC) и водород (см. раздел 6.4).

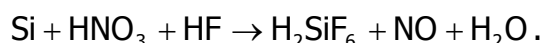
При взаимодействии с остальными **неметаллами** как графит, так и, тем более (?), Si являются **восстановителями**. Однако при об.у. они инертны: реагируют лишь с F_2 (образуя ЭF_4), а с другими веществами – только при высокой Т. Так, при **сильном** нагревании кремний окисляется серой (продукт – SiS_2) и даже N_2 (Si_3N_4).

И графит в раскаленном состоянии вступает в реакцию с серой (получается CS_2), а также с хлором (продукт CCl_4)⁶⁸ и с парами воды (см. раздел 2.4). Но даже при нагревании он не взаимодействует с растворами щелочей и разбавленными кислотами, а окисляется лишь концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 (до CO_2).

Алмаз еще более пассивен: загорается на воздухе выше 900°C , в то время как графит – при 700°C . Для сгорания кремния нужен меньший нагрев (600°C); и в щелочах Si (в отличие от графита) растворяется:



Однако к кислотам кремний более устойчив: на него действует только **смесь** концентрированных HNO_3 и HF:



Эти кислоты как бы объединяют свои «усилия»: HNO_3 окисляет Si до Si^{4+} , точнее до SiO_2 , а HF растворяет SiO_2 , образуя фторокремниевую кислоту H_2SiF_6 ⁶⁹. И только при

⁶⁸ И сероуглерод CS_2 , и четыреххлористый углерод CCl_4 используются как жидкие неполярные растворители, в частности, при выведении жирных пятен.

⁶⁹ Это вещество можно представить как продукт замещения в кремниевой кислоте (H_2SiO_3) **каждого** атома О, имеющего ст.ок. -2 , на **два** атома фтора, у которых ст.ок. равна по -1 .

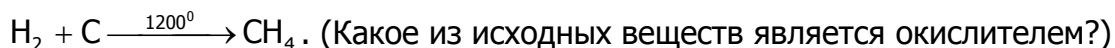
таким **двойным** действием кислот кремний реагирует с ними. Поэтому добавки его к металлам (в частности, к железу) повышают их **кислотостойкость**..

6.4. Метан

Загадочные «болотные огни» – это самовозгорания выделяющегося из болота метана.

Журнал «Химия и жизнь»

Метан CH_4 (бесцветный газ) можно синтезировать по реакции, используя кроме нагрева еще и катализатор (Ni):



Однако дешевле метан выделять из природных газов, содержащих 60-90% CH_4 .

Природные газы – это, например, **рудничный**, а также **болотный**. (Он получается при разложении останков растений и животных в **анаэробных** условиях; если пошевелить в болоте палкой, то выделяются пузырьки метана.) Входит CH_4 и в состав **коксового** газа (образующегося при нагревании угля без доступа воздуха).

Во многих странах действуют установки получения метана **анаэробной** тепловой (40-60°C) переработкой отходов животноводства. При этом одновременно гибнут болезнетворные микробы и исчезает неприятный запах навоза (его таким способом превращают в безвредное и очень ценное удобрение для полей).

Молекула CH_4 является **тетраэдром** (sp^3 -гибридизация орбиталей C), т.е. симметричной частицей, поэтому **неполярной**. Как следствие, метан имеет низкую температуру сжижения (-162°C), практически не растворяется в воде и при об.у. химически достаточно **инертен** – не взаимодействует с растворами кислот и щелочей.

Однако его смеси с воздухом **взрывоопасны**, что часто бывает причиной несчастных случаев на угольных шахтах. (Откуда в них берется CH_4 ?)

Используется метан как топливо, и для получения H_2 (раздел 2.4).

6.5. Кислородосодержащие соединения углерода.

Нефть из атмосферы...

(Заголовок раздела об углекислом газе в книге Ю. Чиркова)

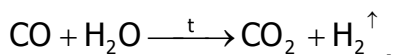
6.5.1. Общая характеристика и свойства

Из множества кислородосодержащих соединений углерода мы рассмотрим лишь CO , CO_2 , угольную кислоту и ее соли.

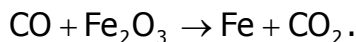
Молекулу оксида углерода(II) C формирует в s^2p^2 -состоянии (раздел 1.2.2). При образовании же CO_2 атом C возбуждается, приобретая sp^3 -конфигурацию, т.е. имеет 4 неспаренных электрона на 4-х орбиталях. Две из них (s - и p_x -) дают две σ -связи с двумя O, а две другие (p_y - и p_z -) формируют два π -перекрывания с этими же атомами O. Но т.к. гибридизации подвергаются лишь орбитали, участвующие в σ -связях, то имеем sp -гибридизацию. А значит, молекула CO_2 линейна (рис. 9) и потому (несмотря на полярность XC) **неполярна** [9].

Тем не менее растворим в воде гораздо лучше CO_2 (1 л в 1 л при 15°C), чем CO (0,03 л в 1 л), хотя частица CO **полярна**. Бóльшая растворимость CO_2 объясняется тем, что его молекулы (в отличие от CO) при **об.у. химически** соединяются с водой, образуя **угольную кислоту** (отсюда название CO_2 – «**углекислый** газ»).

Однако CO (в отличие от CO₂) **при нагревании** реагирует с водой **по типу ОВР**, проявляя **восстановительные** свойства (за счет НЭП на s-орбитали углерода – см. энергетическую диаграмму С в разделе 1.2.2):



Он восстанавливает также М из их оксидов (что используется в металлургии):



6.5.2. Токсичность оксидов

Как упоминалось в разделе 1.2.2, CO может формировать донорно-акцепторную связь с металлами, предоставляя свою НЭП на свободную орбиталь М. В частности, из-за образования такой связи **блокируется** железо гемоглобина крови и гемоглобин теряет способность переносить O₂. Поэтому человек, надышавшись газом CO, погибает, т.е. «**угораёт**» (отсюда название CO – «**угарный газ**»).

Обычно в воздухе содержится 10⁻⁵% CO, что значительно (в 100 раз!) меньше его **предельно допустимой концентрации** (ПДК) – 10⁻³%.

В помещении указанная ПДК превышает, если **рано** (когда угли еще не прогорели) закрыть трубу печи (и значит, прекратить тягу). В этом случае из-за недостатка O₂ топливо сгорает⁷⁰ до CO. (Вот почему при работе двигателя на углеродсодержащем топливе, например, в **закрытом** гараже, отравление неминуемо.)

CO₂ токсичен лишь при 5%-ном содержании его в воздухе. А ПДК – 0,1%⁷¹.

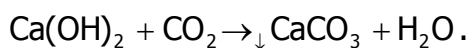
6.5.3. Синтез и обнаружение диоксида углерода

Угольная кислота слабая, неустойчива – даже в растворе разлагается на воду и CO₂. Поэтому CO₂ можно получить, действуя, например, раствором HCl на CaCO₃.

Данная реакция является также **качественной** на карбонат-ионы. Они **присутствуют** в анализируемой пробе, если при добавлении к ней соляной кислоты выделяются **пузырьки** газа (без запаха!), которые, проходя через «известковую воду» (насыщенный раствор Ca(OH)₂), вызывают ее **помутнение**:

⁷⁰ Отметим, что даже при **достаточном** количестве O₂, но при сравнительно слабом нагревании кокса (это уголь, практически не содержащий органических веществ) он почти не горит (т.е. сравнительно мало образуется газов CO и CO₂), а идет возгонка кокса в виде **очень мелких** его частиц. Мы видим это как дым без огня. (Так что поговорка: «Нет дыма без огня», – не всегда верна; и в приложении к жизненным ситуациям тоже.) **Огонь** же появляется при более высокой температуре, достаточной, чтобы частицы дыма, поверхностно сгорая до CO₂, **накапились** – это и придают **оранжевый** цвет пламени. А над пламенем, где частицы **охлаждаются**, мы снова видим дым, который оседает в виде копоти, например, на кастрюле. При еще большей T, когда **раскаляется само** твердое топливо, оно сгорает (при достаточном количестве O₂) практически **без огня** и **дыма** (давая CO₂). Еще **более** раскаленный кокс реагирует с углекислым газом с образованием CO, который тут же сгорает (до CO₂) **синим пламенем**. (Попытайтесь объяснить, почему, когда что-то убегает из кастрюли, голубое пламя газовой горелки оранжевеет, а кастрюля чернеет.) Если сжигать уголь, содержащий органические соединения (см. сноску 61), или древесину, то описанные процессы сопровождаются еще и разложением и сгоранием органических веществ; а также их возгонкой, от чего у дыма появляется **запах**. К слову: вы замечали, что дым при сжигании **разных** растений пахнет **по-разному**. А почему? И почему при копчении мяса или рыбы предпочитают брать в качестве топлива не уголь, а древесину (причем **определенных** сортов деревьев).

⁷¹ В выдыхаемом воздухе (по сравнению с вдыхаемым) **содержание** CO₂ может увеличиваться до 5%, а O₂ снижаться до 16%. За сутки человек пропускает через легкие 7200 л воздуха, из них забирает 250 л O₂, а остальным объемом удаляет из себя продукты обмена – до 150 соединений, в том числе H₂S, NH₃, CO₂, ацетон (от которого теряют сознание). Да еще через кожу выделяется 270 веществ. Так что лучше жить при открытой форточке, а не отравлять себя таким «букетом» соединений.



Если же пропускать CO_2 через «известковую воду» **достаточно долго**, то CaCO_3 **растворяется**, переходя в кислую соль $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Эта реакция осуществляется под землей, где природная вода насыщена углекислым газом, а при выходе раствора на поверхность идет **обратный** процесс:



В промышленности CO_2 получается как **дополнительный** продукт при термическом разложении известняка CaCO_3 . А **целевое** вещество процесса – CaO (по использованию в производстве занимает 2-ое место после серной кислоты).

6.5.4. Применение CO_2 и проблемы его утилизации

Хотя я верю в будущее атомной энергетики и убежден в важности этого изобретения, однако я считаю, что настоящий переворот в энергетике наступит только после того, когда мы сможем осуществить массовый синтез молекул, аналогичных хлорофиллу.

Фред Жолио-Кюри

Углекислый газ применяют достаточно широко. А именно: для получения газированных напитков и в производстве соды; в качестве инертной среды; для организации безопасных взрывов и тушения пожаров (ибо в углекислом газе горят только такие активные металлы, как магний или алюминий – см. раздел 7.3.4). В атмосфере CO_2 лучше сохраняются овощи, а при их выращивании в теплицах углекислый газ является хорошим газовым удобрением, и т.д. В виде же «сухого льда» CO_2 используют для охлаждения продуктов и рассеивания туманов⁷³.

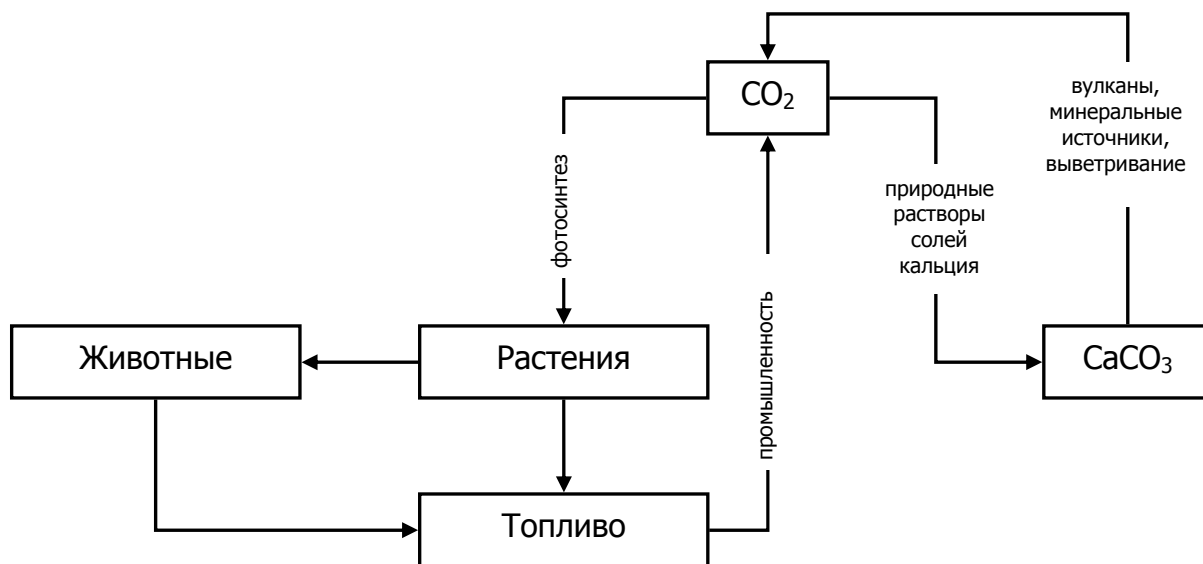


Рис. 11. Круговорот углерода в природе.

⁷² Благодаря протеканию описанных процессов перемещаются карбонаты в природе. В частности, так образуются в пещерах сталактиты (свешивающиеся «сосульки») и сталагмиты (поднимающиеся вверх) из-за соответственно натекания и скапывания раствора $\text{Ca(HCO}_3)_2$ с последующим его разложением по указанной реакции.

⁷³ Всего 200 г сухого льда достаточно, чтобы осадить облако объемом 1 км^3 и таким образом пролить дождь в нужном месте в нужное время (в частности, предотвратить осадки над городом).

С другой стороны, из-за интенсивного⁷⁴ сжигания топлива в последние десятилетия содержание CO₂ в атмосфере повышается (уже возросло с 0,03% до 0,06% в промышленных районах). Это, по мнению ряда ученых, приводит к потеплению климата, результатом чего может быть не только утрата части суши (из-за таяния вечных льдов) и учащение стихийных бедствий⁷⁵, но даже изменение суточного вращения Земли (последствия чего трудно даже предсказать). Так что существует **проблема связывания** CO₂.

Ученые ищут способы, которые позволили бы превращать углекислый газ в ценные органические вещества, как это делают растения, благодаря наличию в них **хлорофилла**. (Круговорот С в природе показан на рис.11.) И одна из задач химии – создание катализаторов, подобных хлорофиллу, но достаточно дешевых.

Отметим, что есть водяные бактерии, которые превращают углекислый газ в сахар⁷⁶, а сахар – в нефть. Подсчитали, что таким образом 1 га водоема может дать больше топлива (а, значит, связать больше CO₂), чем 1 га суши с самыми перспективными растениями. Так что может быть стоит заняться разведением этих микробов. А пока предлагается производственные отходящие газы, содержащие CO₂, пропускать через раствор щелочи:



При этом CO₂ поглощается **достаточно полно**, ибо равновесие (6) в значительной степени смещено вправо (?). И одновременно получается **ценный продукт** – питьевая сода (см. раздел 7.2.4). Однако щелочь – дорогое вещество!

Карбонаты и их применение. Соли угольной кислоты гораздо устойчивее к отщеплению CO₂, чем сама кислота (?), и все выделены в свободном состоянии. Из **средних** солей хорошо растворимы лишь карбонаты ЩМ. Причем не только карбонаты, но и **гидрокарбонаты** ЩМ, гидролизуясь по аниону [7], создают **щелочную** среду [12]. Благодаря, в частности, этому соли натрия и калия, выпускаемые содовым производством, находят широкое применение.

Например, **питьевая** сода (NaHCO₃) используется в медицине (от изжоги). (А как с помощью этой соды сделать тесто пышным?)

В еще больших масштабах применяется **поташ** K₂CO₃ и особенно (как более дешевый продукт) **кальцинированная** сода Na₂CO₃ (получается **кальцинацией**, т.е. прокаливанием, NaHCO₃): в качестве стиральных порошков, для изготовления стекла (раздел 6.6.2), мыла и др. Поэтому содовое производство – одно из крупнейших в химической промышленности (раздел 7.2.4).

На практике широко используются и **малорастворимые** природные карбонаты кальция: **известняк** (для получения CaO и CO₂ (раздел 6.5.3) и в качестве строительного камня), **мрамор** (как облицовочная плитка), **мел** (для побелки) и др.

⁷⁴ Один автомобиль за год поглощает 4 т кислорода и выбрасывает 600-800 кг оксидов углерода, а с каждым годом автомобилей все больше...

⁷⁵ Рассчитали, что при повышении средней температуры атмосферы на 2^oC, примерно в 10 раз увеличивается число лесных пожаров.

⁷⁶ Можно ли этим способом получать сахар для еды?

6.6. Кислородосодержащие соединения кремния. Стекло. Цемент

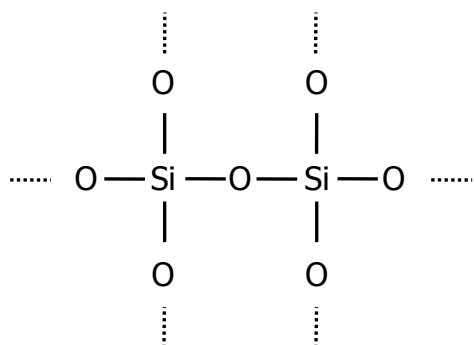
Применение стекла в химической промышленности будет постоянно увеличиваться... Благодаря его прозрачности можно видеть, что происходит в реакционном сосуде. Это большое преимущество, ибо без стекла химик слеп...

З. Поллер

6.6.1. Оксид. Гидроксид. Соли

В отличие от **газообразного** CO_2 , оксид кремния SiO_2 – **твердое** вещество (т.пл. выше 1700°C). Это объясняется **большим** (по сравнению с C) радиусом атома Si. Вследствие чего, во-1-ых, его p-орбитали не дают достаточно эффективного π -перекрывания, а во-2-ых, «любимое» координационное число (к.ч.) кремния (т.е. число «соседей») равно **четырем**.

Поэтому все 4 валентных электрона каждого атома Si участвуют в образовании **четырёх** σ -связей (при sp^3 -гибридизации его орбиталей) с **четырьмя** атомами кислорода и т.о. к.ч.(Si) **достигает** 4. Это происходит благодаря **обобществлению** O соседними «молекулами» SiO_2 , в результате чего формируются **полимеры**⁷⁷. Графическое (но не структурное (?)) изображение их фрагмента выглядит так:



Из-за стремления Si к четырехкратной координации свежеполученная **растворимая** кремниевая кислота H_2SiO_3 (в молекуле которой к.ч.(Si)=3) тоже быстро **полимеризуется**. И как следствие, выпадает в **осадок** состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁸ (где n около 300). После его высушивания при об.у. получается **силикагель** $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Его можно обезводить (практически полностью), нагревая при 150°C .

Силикагель очень **инертен** (недаром песок – конечный продукт выветривания⁷⁹ горных пород). Он растворяется лишь во фтороводородной кислоте (благодаря

⁷⁷ В случае же углерода (вследствие малого его r) **не полимеризуются** при об.у. соединения не только с к.ч.(C)=3 (например, H_2CO_3), но и с к.ч.(C)=2 (CO_2), и даже с к.ч.(C)=1 (CO).

⁷⁸ Если вещество имеет **неопределенный** состав, то его формулу записывают как оксиды, соединенные точкой; хотя это не смесь оксидов, а их **химическое** соединение. Так, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – это полимерная кремниевая **кислота**, т.е. содержащая **химически связанную** воду.

⁷⁹ Выветривание, например, гранита, заключается в том, что входящие в него слюда и полевой шпат, являясь алюмосиликатами примерного состава $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, реагируют с водой и углекислым газом воздуха, образуя растворимый K_2CO_3 и нерастворимые порошки песка SiO_2 и глины $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Да еще остаются мелкие кристаллы кварца (SiO_2), которые были включены в гранит.

образованию **летучего** SiF_4). А также реагирует со щелочью при сплавлении, давая т.н. «**растворимое** стекло» Na_2SiO_3 . Его водный раствор («**жидкое** стекло») – это силикатный (канцелярский) клей – очень щелочная среда! (?).

6.6.2. Нерастворимые стекла

Основа нерастворимых силикатных стекол – это тоже диоксид кремния. И сам SiO_2 , если он имеет **аморфную** (неупорядоченную) структуру, является стеклом, его называют **кварцевым**. Оно и **механически** прочное, и не трескается от **перепада** температур (раскаленный самовар, сделанный из этого стекла, бросали в холодную воду, и он оставался целым).

Однако кварцевое стекло имеет высокую т.пл. ($>1500^\circ$), поэтому трудно из него готовить изделия. Чтобы этой трудности избежать, SiO_2 (песок) сплавляют (при 1400°C) с содой и известняком, получая обычное **оконное** стекло. Его примерный состав: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$, и такое стекло размягчается уже при 300°C .

Добавляя к нему **окрашенные** оксиды металлов (например, NiO зеленого цвета), создают **цветные** стекла; а вводя PbO – **хрусталь**. Небольшие количества селена или золота, равномерно распределенные в стекле, придают ему вид **рубина**.

При **управляемой кристаллизации** стекла образуется **ситалл**, который по прочности близок к чугуну, поэтому используется в строительстве вместо металла, керамики, бетона или дерева. Получено также пуленепробиваемое **бронестекло** (толщиной до 40 мм), оно состоит из нескольких слоев стекла, склеенных смолами.

Широко применяют и стеклянные **волокна** (в частности, **оптические** – в качестве световодов). В последнее время синтезированы **светочувствительные** стекла и стекла с **саморегулирующейся** светопропускаемостью (из них делают, например, светозащитные очки и глазные линзы); а также **поглощающие радиацию** и **полупроводниковые** стекла (с **регулируемой** проводимостью) и многие другие.

6.6.3. Цемент

Процесс формирования силикатных полимеров происходит и в случае многих т.н. **вяжущих** веществ. Это порошкообразные материалы, которые с водой дают **пластическую** массу, **затвердевающую** через некоторое время.

К ним относится и цемент. Получают его в силикатной промышленности, прокаливая при 1500°C смесь глины и известняка. При этом за счет частичного разрыва связей $\text{Si} - \text{O}$ и $\text{Al} - \text{O}$ в глине (ее состав – см. сноску 76) образуются силикаты и алюминаты кальция с **малополимеризованными** анионами. После смешения с водой из-за **гидролиза** постепенно формируются **более полимеризованные** анионы, благодаря чему материал твердеет («схватывается»).

Со временем цемент еще больше упрочняется из-за превращения его **аморфной** структуры в **кристаллическую** (т.е. с упорядоченной решеткой).

Для повышения прочности в цемент (до его схватывания) добавляют песок или щебень; так получают бетон. А при введении железной арматуры образуется еще более прочный материал – железобетон, из которого строят здания и др.

6.7. Уголь и силикагель как сорбенты

Одежда пассажира поглощает «запахи» автобуса, в котором он едет. И выйдя из него, человек долго ими пахнет...

Однако в природе ничто не пропадает зря: продукты выветривания используют лишайники (а отмирая, они формируют почву (перегной) для других (более высших) растений).

Поверхностные атомы любого твердого тела способны к **образованию межмолекулярных связей** [8] с частицами газа или жидкости. Вследствие чего эти частицы **удерживаются** на поверхности. Такое явление называется **сорбцией** (от греч. «сорбео», что значит «поглощаю»).

И если твердое вещество пронизано большим количеством **открытых** пор, т.е. имеет **разветвленную** (а следовательно, **большую**) поверхность, то сорбция происходит в **значительной** степени, и такие вещества называют **сорбентами**.

К ним относится, в частности, **силикагель**, полученный в специальных условиях (площадь поверхности лучших его образцов – около $800 \text{ м}^2/\text{г}$), а также древесный **активированный уголь**⁸⁰ (его поверхность достигает $1700 \text{ м}^2/\text{г}$). Они широко используются на практике. Так, SiO_2 , высушенный при 150°C , поглощает столько влаги, что его масса увеличивается в 1,5 раза. Поэтому он применяется как **осушающее** средство. Например, в кеды вшивают шарики силикагеля. (Зачем?)

С помощью древесного угля **очищают** от примесей сахарные сиропы, этиловый спирт, растительные масла и др. При этом через колонку, заполненную гранулами сорбента, пропускают загрязненную жидкость, а вытекает она из колонки значительно более чистая. (Повторяя эту операцию с другими порциями сорбента в колонке, можно провести практически полную очистку.) Когда же уголь «насытится» примесями, его меняют на «свежий», а отработанный сорбент восстанавливают, извлекая из него примеси, например, горячим паром.

Активированный древесный уголь в таблетках под названием «Карболен» продается в аптеках. Его принимают внутрь при вздутиях живота и отравлениях (для поглощения газов и ядов из желудочно-кишечного тракта).

Применяют активированный уголь и в противогазах для сорбции вредных веществ, отравляющих воздух. Еще в первую мировую войну угольные противогазы Зелинского спасали жизнь многих сотен солдат при газовых атаках противника.

Снова прочитав сноску 67, а также данный раздел, подумайте, почему и чем пахнет одежда людей, посидевших у костра.

⁸⁰ Древесный уголь получают, прокаливая стружки без доступа воздуха. И поскольку в древесине много каналов и пор, по которым перемещались растворы, питавшие живое дерево, то при прокаливании образуется углеродистый скелет с высокоразвитой поверхностью; затем уголь **активируют**, т.е. обрабатывают горячим паром, который освобождает поры от посторонних веществ.

Глава 7. Металлы

Сверхпроводящие материалы – это сверхбыстродействующие компьютеры, диагностические устройства, реагирующие на психику человека, способ бессипативной⁸¹ передачи энергии...

Профессор МГУ Третьяков Ю.Д.

7.1. Общая характеристика

Металл – это светлое тело, которое ковать можно.

М.В. Ломоносов

Все основные свойства металлов (М): блеск, пластичность, электропроводность и непрозрачность, – обеспечиваются присутствием в их решетке **относительно свободных электронов** [7].

Самое заметное свойство М (видное невооруженным глазом) – это характерный т.н. **металлический блеск**; он обусловлен способностью М **отражать** свет, **не рассеивая** его⁸². Поэтому Ломоносов назвал металл «светлым телом» (см. эпиграф).

Другим свойством М является **пластичность** [8], т.е. под ударом молота они не дробятся на куски, как, например, алмаз, а лишь расплющиваются, что и имел в виду Ломоносов, определяя металл как тело, которое «ковать можно».

Однако, такой важный признак М, как **электропроводность**, Ломоносов не упоминает. (Почему?)

Хотя все металлы проводят ток, но в разной степени. **Наименьшую** электропроводность (λ) среди М имеет ртуть (ее λ принята за единицу), а **наибольшую** – серебро ($\lambda=59$). Это значит, что проводимость Ag в 59 раз выше, чем у Hg. Золото же, хотя и является **самым пластичным металлом**, но по электропроводности ($\lambda=40$) уступает даже меди ($\lambda=57$).

Если же сравнивать М по **восстановительным** свойствам в **водной** среде, т.е. по **значению E^0** , то наиболее **металлическим** окажется литий – именно он возглавляет ряд напряжений М.

Таким образом, абсолютного чемпиона по металличности нет. Кроме того, следует различать понятия «металл» как **элемент** и «металл» как **вещество**.

Первое зависит от положения Э в таблице Д.И. Менделеева. И чем **левее** и **ниже** он расположен (т.е. чем больше его атомный радиус), тем, как правило, **более металлическими** свойствами обладает элемент. В частности, тем легче отнять электрон у атома Э и тем с меньшим «желанием» его атом присоединяет **e**, а значит, тем ниже электроотрицательность элемента. И поскольку цезий обладает наименьшим значением ЭО (0, 70), то он и является самым металлическим Э.

Напоминаем [7], что к металлам относят элементы, для которых ЭО ≤ 1.8 . Это все s-, d- и f-Э, а также p-элементы, лежащие ниже диагонали, проходящей в периодической таблице через водород, бериллий, алюминий, германий, сурьму и поло-

⁸¹ Бессипативной называется передача энергии без ее потери.

⁸² Блеск объясняется делокализацией электронов в металле, в результате чего он практически не пропускает свет через себя (в отличие, например, от алмаза или стекла), а отражает его. Причем чем менее рассеивается отраженный свет, тем ярче блеск. (Свет отражается не рассеиваясь, когда размер неровностей на поверхности меньше, чем длина волны падающего света.) «Чемпионом» по блеску среди металлов является серебро – отражает 95% падающего света.

ний⁸³. Причем Be, Al и Po тоже относят к М, которых таким образом насчитывается 92 из 116 элементов, открытых к 2004 году.

Еще больше **металлов-веществ**. Ибо к ним относят не только **простые** соединения, которые обычно образованы металлами-элементами (Fe, Al, Na и т.п.), но и многие **сложные** вещества. Например, один из образцов алхимического «золота» состава $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ (действительно имеющего золотистый цвет) проводит ток, как и М.

Кроме того, даже типичные **неметаллы**: фосфор, сера и др. при **сверхвысоком** давлении становятся **М**. Под давлением 3 млн. атм. металлизирована даже H_2 ⁸⁴.

Почему же сверхвысокое давление переводит неметаллы в М?

Дело в том, что под таким давлением **увеличивается плотность упаковки** атомов в решетке вещества, т.е. растет к.ч. элемента, а следовательно, **число химических связей** каждого атома с другими. **Как результат**, сами связи **ослабевают**. А это значит, что электроны **менее прочно** удерживаются на осях ХС, становясь **свободнее**. Вследствие чего и возникает металличность.

И наоборот: **разрыхление структуры** (из-за снижения к.ч. элемента) приводит к потере имевшихся металлических свойств. Сравните свойства белого олова (к.ч.=6) и серого (к.ч.= 4), описанные в разделе 6.2.

Итак, металличность **элемента** – это **свойство** (раз и навсегда данное), а металличность **вещества** – это его **состояние**, которое **зависит от условий**.

Типичные М разделяют на **легкие**, если их удельная плотность ниже 5 г/см^3 (самый легкий – литий ($0,53 \text{ г/см}^3$)), и **тяжелые** (например, осмий ($22,5 \text{ г/см}^3$)); а также на **легкоплавкие**, если т.пл. ниже 1000°C (минимальная – у ртути (-34°C)) и **тугоплавкие** (максимальную т.пл. имеет вольфрам (3420°C)).

Объясните, чем обусловлена разница в указанных в этом разделе физических свойствах металлов, используя теории строения атома и химической связи [7], [8].

7.2. s-Металлы и их соединения

Это цвет лучших людей, это двигатели двигателей, это **соль соли** Земли...

Н.Г. Чернышевский

7.2.1. Общая характеристика. Нахождение в природе.

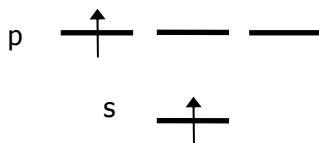
К s-металлам относят ЩМ и ЩЗМ, т.е. элементы IA и IIA подгруппы, имеющие конфигурацию s^1 и s^2 соответственно:



или для возбужденных атомов ЩЗМ:

⁸³ Отметим, что для элементов указанной диагонали номера группы и периода совпадают.

⁸⁴ Правда, при снижении давления до 1 млн. атм. H_2 снова переходит в обыкновенный. Но расчеты ученых показывают, что металлический водород может существовать даже при об.у. Это увеличило бы полезный груз ракет, использующих H_2 в качестве топлива, с 10% до 60%.



Поэтому ЩМ в соединениях проявляют только ст.ок. (+1), а ЩЗМ – (+2). И лишь в этих степенях окисления они находятся в природе в виде **солей**. Это галиды, сульфаты, нитраты, фосфаты, карбонаты (см. выше), силикаты (например, тальк $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ или асбест $\text{CaO}\cdot 3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2$), алюмосиликаты и др.

В частности, бериллий образует алюмосиликаты состава $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$, которые являются драгоценными камнями. (Из-за примесей они окрашены в разные цвета: зеленые изумруды, синие аквамарины, фиолетовые александриты и др.)

Больше всего на Земле (из Э данных групп) натрия (2,4%), кальция, магния (по 2%) и калия (1,4%) – они входят в восьмерку **самых распространенных**. Кларк других – 10^{-2} - $10^{-3}\%$, а цезия ($10^{-8}\%$), тем более Fr и Ra, значительно меньше.

Основным свойством s-элементов является **минимальная прочность связи ядра с валентными e** (среди Э каждого данного периода), особенно в случае ЩМ. Это объясняется тем, что при переходе к металлам 1A подгруппы (от соответствующего БЭ) начинается заполнение электронами **нового** уровня, поэтому **атомный радиус** резко возрастает. У ЩЗМ он немного меньше, чем у ЩМ (из-за более высокого заряда ядра), но все еще достаточно большой.

Как результат, s-элементы наиболее легко отдают электроны другим Э, а значит, образуют **самые ионные** соединения, и следовательно, наиболее **растворимы в воде**. Вот почему многие соли s-металлов находятся в **гидросфере**.

Например, в морской воде – 0,38% хлорида магния, 2,5% хлорида натрия, а солей калия в 40 раз меньше. Зато в почве наоборот содержание K^+ значительно больше, чем Na^+ . Причина в том, что многие алюмосиликаты (в частности глина) **прочнее** удерживают в себе более **крупные** (по сравнению с Na^+) ионы калия, которые и накапливаются в почве при просачивании через нее природных вод. Благодаря этому K^+ становится доступным растениям – им он нужен для плодоношения.

В живых организмах больше ионов натрия (их массовая доля в крови человека составляет 0,6%, в мышцах – 1,5%), но и K^+ необходим. Нужны организму также Ca^{2+} и Mg^{2+} . Они находятся в крови и в костной ткани (80% массы которой составляет $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Напротив, Be^{2+} и Ba^{2+} являются **ядами**.

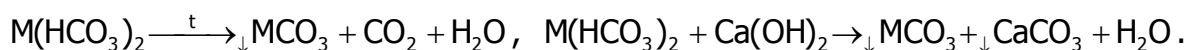
7.2.2. Жесткость воды и способы ее устранения

Наличие ионов s-M в природной воде часто создает неудобства при ее использовании. Так, соли кальция и магния делают воду **жесткой**, причем содержание от 2 до 6 ммоль/л M^{2+} (где M^{2+} – это Ca^{2+} или Mg^{2+}) считается **средней** жесткостью.

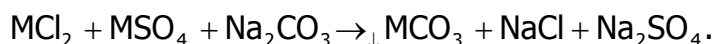
В жесткой воде **плохо развариваются** продукты (мясо, овощи, крупы), появляется **накипь** на посуде (которая ускоряет ее износ и затрудняет нагрев содержимого посуды), при стирке ионы кальция и магния образуют с мылом **осадки** MA_2 (буквой А обозначен однозарядный органический анион), поэтому на тканях остается налет, который их разрушает.

Отметим, что синтетические моющие средства (стиральные порошки), образующие растворимые соли кальция и магния, стирают хорошо и в жесткой воде.

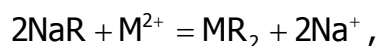
Различают жесткость **временную** (то есть карбонатную) и **постоянную** (некарбонатную, а именно: хлоридно-сульфатную). Первая обусловлена гидрокарбонатами и легко устраняется кипячением или добавлением гашеной извести:



Для ликвидации постоянной жесткости эти методы не годятся, а требуются **более дорогие**, например, применение соды:



В технике воду часто умягчают с помощью катионитов (см. сноску 52) обычно в Na-форме. Они могут обменивать свои ионы (Na^+) на ионы раствора M^{2+} :



здесь R – однозарядные анионы, связанные ковалентной ХС с полимерным каркасом катионита. Катионитом (в виде мелких гранул) заполняют, например, насадки на бытовые краны, предназначенные для очистки и умягчения водопроводной воды. После использования его регенерируют, т.е. переводят снова в Na-форму, обрабатывая насыщенный (?) раствором хлорида натрия.

7.2.3. Получение и свойства s-металлов

Как **результат слабого связывания** валентных электронов атомами s-элементов⁸⁵ (причины – см. раздел 7.2.1) имеем следующее.

1. **Трудность** синтеза простых веществ ЩМ и ЩЗМ, исходя из их солей. Ибо для этой цели другие М (тем более H_2) оказываются слишком слабыми восстановителями. Лишь при получении бария применяют алюминий, а магния – кремний. В случае остальных s-металлов обычно используют **электролиз расплавов** их солей [8].

2. Из-за слабой связи электронов с ядрами s-элементов **высока доля металличности** в решетке их простых соединений, как следствие эти вещества

а) имеют **металлический блеск** (почти все **серебристо-белый**⁸⁶),

б) **пластичны** и **мягки** (легко режутся ножом); хрупок и относительно тверд лишь бериллий (у которого минимальный атомный радиус среди s-металлов и, следовательно, максимальная доля ковалентности в решетке),

с) все **хорошо проводят** ток, особенно натрия ($\lambda=21$), поэтому из него делают провода (в полиэтиленовой упаковке)⁸⁷,

д) имеют **невысокие т.пл.** Лишь у Be 1287°C (?), а у остальных ЩЗМ – в пределах $650\text{--}850^\circ\text{C}$. Особенно легкоплавки ЩМ, т.к. из-за малого числа валентных электронов и большого радиуса их атомов связи в решетке ЩМ слабы и легко разрываются даже при небольшом нагревании. Как результат роста атомного радиуса (а значит, увеличения доли металличности в решетке) значения т.пл. от Li (181°C)⁸⁸ к Cs (28°C) закономерно снижаются. (Так что цезий плавиться даже от тепла ладони.)

⁸⁵ Наиболее слабо удерживаются электроны в атомах Cs (из-за большого (максимально!) радиуса), и они выбиваются из металла даже солнечным светом. Благодаря этому цезий используют в реле, срабатывающем от светового сигнала. А сульфиды ЩЗМ, прокаленные в присутствии тяжелых металлов (ванадия, висмута и др.), после предварительного освещения становятся фосфорами, т.е. приобретают способность светиться (красным, желтым, оранжевым, голубым или зеленым цветом), поэтому применяются для изготовления светящихся дорожных знаков, циферблатов и др.

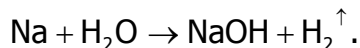
⁸⁶ Если кусочек натрия продавить в стеклянную трубку, то сквозь стекло трубки будет виден его серебристо-белый блеск (не тускнеющий со временем).

⁸⁷ Эти провода, во-первых, более, чем в 6 раз дешевле медных, а во-вторых, их можно сильно, до четверти первоначальной длины, растягивать. Они не порвутся и уже через полчаса вернуться к прежним размерам. (А вот медные провода такого растяжения не выдержат.)

⁸⁸ Поскольку Li и Na легкоплавки (т.пл. (Na)= 98°C), но имеют высокие значения т.кип. (1337°C и 883°C соответственно), то они используются как **жидкие** теплоносители в атомных реакторах, а

3. Атомы s-металлов **легко возбуждаются** пламенем, окрашивая его в цвета **видимого** спектра: Li, Mg, Sr и Ca – в красный, Na – в желтый, Ba – в желто-зеленый, Cs – в голубой, K – в сине-фиолетовый (здесь представлены почти все цвета радуги). Поэтому их соли применяют для получения разноцветных фейерверков.

4. ЩЗМ и особенно ЩМ – **сильнейшие восстановители**. В частности, они вытесняют водород не только из раствора кислоты, но и из воды (причем даже в **щелочной** среде, где концентрация H^+ ничтожно мала (?)):



Данная реакция идет бурно (т.е. с очень высокой скоростью): натрий расплавляется и в виде шарика «бежит» по раствору. Калий реагирует еще активнее – с воспламенением выделяющегося водорода, а рубидий и цезий – даже со взрывом.

В то же время литий взаимодействует с водой **спокойно**, а значит, скорость реакции небольшая, несмотря на то, что Li является **самым сильным восстановителем** среди металлов в водных растворах. (Он, напомним, возглавляет ряд напряжений M, поскольку имеет **самый отрицательный** потенциал ($E^0 = -3,06V$).)

Иначе говоря, **термодинамическая** активность лития (судя по величине E^0) **максимальна среди всех** металлов (в водных растворах!), хотя **кинетическая** его активность [8] **минимальна среди ЩМ**. Последнее объясняется тем, что по сравнению с другими ЩМ у лития прочнее решетка и больше энергия ионизации (I), а значит, для реакции Li с водой больше величина $E_{a.c.}$ [8].

И прочность решетки, и сравнительно высокое значение I снижают, конечно, не только кинетическую, но и термодинамическую активность лития в качестве восстановителя. Однако его ионы из-за **крайне малого** радиуса образуют **очень прочные** связи с молекулами воды в **гидратах** [8] (обозначим их как $Li^+_{гидр.}$). Вследствие чего энергия гидратации Li^+ **столь велика** (гораздо выше, чем катионов других ЩМ), что равновесие полуреакции:



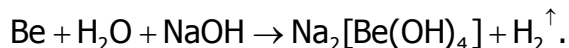
очень сильно смещено вправо. Причем **значительно сильнее**, чем в случае других металлов; вот почему у лития **самый отрицательный** E^0 .

А поскольку **энергия гидратации** ионов (являющихся **продуктами** процесса) не влияет на величину $E_{a.c.}$ для **прямой** реакции (?), то эта энергия, естественно, не сказывается на **кинетической** активности M.

Итак, из всех металлов **термодинамически** наиболее активен в водных растворах – **литий**, а **кинетически** – **цезий**.

ЩЗМ все взаимодействуют с водой спокойно, магний даже **медленно**, т.к. его **частично** пассивирует малорастворимый (но довольно **рыхлый!**) продукт процесса $Mg(OH)_2$, а бериллий пассивируется **полностью** (гораздо **более плотной** пленкой его гидроксида) и с водой в **нейтральной** среде практически не реагирует.

Однако Be взаимодействует с **кислотами**, а также с водой в **щелочной** среде, поскольку гидроксид бериллия, который **пассивирует** металл, **амфотерен**. То есть вступает в реакцию не только с кислотами, но и со щелочами, образуя **растворимые** соли, в частности, при наличии NaOH дает **тетрагидроксобериллат натрия**. Этот продукт и получается при реакции Be с водой в **щелочной** среде:



также на химических производствах, где нужен равномерный обогрев при **определенной** температуре выше 200°C. Вода, кипящая при 100°C, для этого, естественно, не годится.

Из-за пассивирующей пленки Be устойчив также на воздухе. В то время, как остальные s-металлы при **обычных** условиях довольно быстро взаимодействуют с его компонентами⁸⁹: O₂, CO₂ и H₂O⁹⁰. (Поэтому данные M хранят под слоем керосина; а менее активный магний просто в герметичном сосуде.) При **нагревании** все они горят на воздухе с большим экзотермическим эффектом⁹¹.

С галогенами s-металлы реагируют (давая галиды) при об.у. (K, Rb и Cs с Br₂ и I₂ – со взрывом), а с серой, фосфором и др. – при небольшом повышении температуры. С сухим (?) водородом нагретые M (кроме Be) образуют гидриды.

Высокая восстановительная активность s-металлов используется, в частности, при получении менее активных M (вытеснением последних из их соединений).

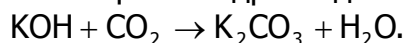
7.2.4. Сложные вещества s-элементов. Производство соды

Нет в химии печальнее урока, чем повесть о хлоркальциевых стоках.

Журнал «Химия и жизнь», 1990г

Получение. Бинарные⁹² соединения ЩМ: гидриды, сульфиды и оксиды, – синтезируют из простых веществ. Оксиды же ЩЗМ получают термическим разложением природных карбонатов; а их гидроксиды – действием на оксиды водой. Гидроксиды ЩМ дешевле синтезировать электролизом водных растворов их хлоридов.

Соли s-элементов используют, в основном, природные, а также получают из карбонатов ЩЗМ и гидроксидов ЩМ. Например, поташ – по реакции:



Свойства и применение гидроксидов. Растворимость гидроксидов s-элементов (а следовательно, и едкость их насыщенных растворов) растет в подгруппах от Li к Cs и от Be к Ba из-за **снижения** ЭО металлов и, значит, **повышения ионности** связи s-элемента с OH-группой. Так, если все гидроксиды ЩМ (щелочи) **хорошо растворимы**, а также Ba(OH)₂ (0,2 моль/л), то Sr(OH)₂ и Ca(OH)₂ – **среднерастворимы** (0,07 и 0,02 моль/л соответственно), а Mg(OH)₂, тем более Be(OH)₂ **малорастворимы** (5·10⁻⁵ и 8·10⁻⁶ моль/л).

Щелочи KOH и (чаще) NaOH используют для получения мыла, при очистке нефти (для нейтрализации серной кислоты), в производстве целлюлозы и красок, для обработки тканей (что придает им блеск, большую прочность и лучшую окрашиваемость). А также при растворении многих веществ или для сплавления с ними с целью перевода их в растворимые соединения. И т.д.

Гидроксид магния (магнезия) применяется в медицине. Гашеную известь (Ca(OH)₂), а также негашеную (CaO), используют в промышленности как дешевые основания (для нейтрализации кислой среды на химических производствах и связывания кислотных оксидов в металлургии). А также в строительстве как белящее средство и для приготовления т.н. **известкового раствора** (смесь Ca(OH)₂, песка и воды). Им соединяют кирпичи, причем настолько прочно, что при разрушении стен трещины идут по кирпичам, а не между ними.

Свойства и применение солей. Как уже говорилось, растворимость (s) сложных соединений, в том числе солей, тем выше, чем более **ионной** является

⁸⁹ Рубидий и цезий при этом воспламеняются.

⁹⁰ Литий при об.у. реагирует даже с N₂, давая Li₃N, поэтому с помощью лития очищают аргон от примесей воздуха, из которого Ar получают. (А каковы продукты взаимодействия Li с остальными компонентами воздуха?)

⁹¹ Магний горит столь ярко (в 15 раз ярче угля), что смесь его порошка с окислителем используют в осветительных ракетах.

⁹² Напоминаем [7], что бинарным называют соединение **двух** элементов.

кристаллическая решетка вещества. Однако величина s зависит также от **соотношения зарядов** (z) и **размеров** катиона и аниона соли.

А именно: чем **меньше разница z** , тем ниже s . Так что растворимость соли минимальна, если **одинаковы** заряды катиона и аниона, и значит, их соотношение в решетке 1:1 (что обуславливает **плотную** и, следовательно, **прочную** упаковку ионов в кристалле соли). Вот почему NaCl или CaSO₄ менее растворимы, чем CaCl₂ или Na₂SO₄; например, при 20°C s (NaCl)=36,4 г, а s (Na₂SO₄)=63,9 г в 100 г воды. Очевидно, что при одинаковых z , чем меньше сами значения z , тем выше s (закон Кулона!); например, NaCl более растворим, чем CaSO₄.

С другой стороны, при **уменьшении разницы в размерах** катиона и аниона соли, тоже повышается **плотность** их упаковки в решетке и, следовательно, увеличивается ее **прочность**. Это одна из причин **снижения** растворимости сульфатов от Mg к Ba (в подгруппе). Благодаря чему можно различить между собой катионы магния, кальция и бария, поскольку при добавлении H₂SO₄ (или ее соли) ионы Mg²⁺ осадка не дают, в отличие от Ba²⁺, а в случае Ca²⁺ появляется лишь небольшая муть.

Благодаря тому, что BaSO₄ малорастворим, глауберову⁹³ соль (Na₂SO₄·10H₂O) используют как противоядие при отравлении **растворимыми** соединениями бария. Она не только связывает Ba²⁺ в осадок, но и одновременно оказывает послабляющее действие на кишечник, в результате чего барий быстрее выводится из организма.

Применяют в медицине и «бариевую кашу» (BaSO₄) – ее «едят» перед снятием рентгеновских снимков органов пищеварения, т.к. эта «каша» (из-за наличия Ba²⁺) значительно менее прозрачна для рентгеновских лучей, чем мягкие ткани тела.

Используется в медицине также алебастр CaSO₄·0,5H₂O. (Его получают из природного минерала гипса CaSO₄·2H₂O обжигом при 150-180°C.) Например, при переломах костей свежеприготовленную смесь алебаstra с водой (в виде густой кашицы) наносят на бинты и ими обматывают место перелома. Алебастр постепенно превращается в гипс, а поскольку при этом превращении **связывается** вода, то материал **твердеет**. Так достигается жесткая фиксация костей для их правильного срастания.

Свойство алебаstra «схватываться» (после смачивания его водой) в еще больших масштабах применяется в строительстве: для штукатурных работ, при изготовлении перегородочных плит и панелей, скульптурных украшений. А также для снятия слепков с различных предметов.

Широко используется и природный материал – каменная соль (NaCl): в пищевой промышленности (для чего?), в дорожном хозяйстве (как средство против гололеда), а главное – в качестве сырья при получении Na, Cl₂, NaOH, соды (рис.12) и др.

Соли калия в основном (до 90%) применяют как удобрения, а также в производстве стекла и мыла. Кроме того, именно нитрат **калия** входит в состав пороха, т.к. является негигроскопичным (в отличие от других селитр), что позволяет «держать порох **сухим**». Соли лития в малых дозах используют в медицине от подагры и шизофрении, но в больших количествах литий вреден.

Выше уже упоминалось о различных областях применения природных карбонатов кальция: мела (рыхлая разновидность), известняка (еще менее плотный материал) и мрамора (наиболее плотная спрессованная форма). Кроме того, значительное количество известняка идет на получение соды (рис. 12).

Проблемы содового производства. На схеме синтеза соды (рис.12) в **затененные** прямоугольники помещены формулы **исходных** веществ и **конечных** продуктов. Среди последних и раствор хлорида кальция, являющийся отходом дан-

⁹³ Соль названа в честь врача и химика Глаубера, который жил в 17 веке и впервые получил многие вещества, в том числе и эту соль, а также установил ее послабляющее действие.

ного производства и бедствием для окружающей среды. В частности, сброс его в реки в таких количествах, которые дают содовые предприятия, губит рыбу. Поэтому раствор CaCl_2 закачивают в отстойники.

Таким образом создаются «белые моря» (белые из-за неизрасходованной гашеной извести; она полностью не отделяется и придает раствору молочный вид). Эти «моря», во-первых, занимают значительную площадь земли, а во-вторых, повышают постоянную жесткость ближайших природных вод.

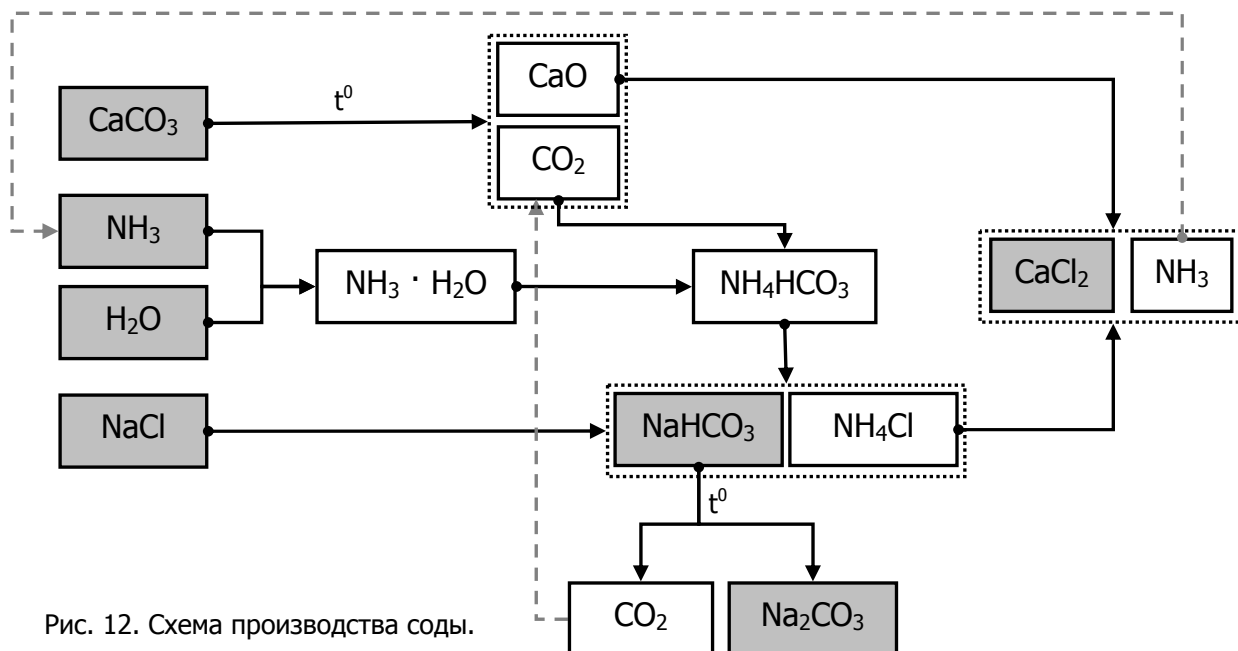


Рис. 12. Схема производства соды.

Однако разработан и уже внедрен на некоторых заводах очень эффективный и практически **безотходный** метод получения соды из нефелинов $(\text{Na,K})_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (**побочного продукта** переработки апатитов) и **известняка**, т.е. из дешевого сырья. Применяя этот метод, одновременно получают 14 ценных веществ: помимо соды (NaHCO_3 и Na_2CO_3), а также KHCO_3 и K_2CO_3 , еще и оксид алюминия (сырье для получения алюминия – см. раздел 7.3.6), цемент и др.

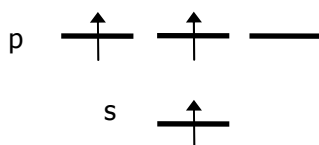
7.3. р-Металлы и их соединения

Прекрасный камень – лазурит – Байкальских гор улыбка.

(Из песни геологов)

7.3.1. Общая характеристика. Степени окисления

К р-металлам, наиболее применяемым на практике, относятся алюминий (IIIA подгруппа), олово и свинец. (Общую характеристику двух последних М, формы нахождения их в природе и получение простых веществ – см. раздел 6.1.) Электронная конфигурация валентного слоя Al: s^2p^1 , а в возбужденном состоянии:



поэтому для него характерна ст.ок. +3.

Олово и свинец (как указано в разделе 6.1) проявляют ст.ок. +2 и +4, однако для Sn более устойчива +4, а для Pb – +2. Кроме того, значение потенциала иониза-

ции атома свинца (несмотря на больший радиус) выше, чем олова! Но ведь в случае s-элементов, чем выше номер периода, тем легче Э отдает электроны (из-за большего радиуса). Почему же в случае Sn и Pb обратная зависимость?

Дело в том, что в IVA подгруппе при переходе от 5-го периода (т.е. от олова) к 6-му (к свинцу) заряд ядра (Z) возрастает очень резко – на **32 единицы**, а случае s-элементов при аналогичном переходе – лишь на **18 единиц** (проверьте сами).

Дополнительный прирост Z (на 14 единиц) объясняется тем, что при движении **по периоду** от бария к таллию заполняется не только d-подуровень (это d-Э от La до Hg), но и **впервые дополнительно** четырнадцатью электронами заселяются семь **f-орбиталей** (это f-элементы от церия до лютеция).

Резко возросший заряд ядра сильнее притягивает электроны, вследствие чего дополнительно **сжимаются** (становятся меньше по размерам) атомы p-элементов 6-го периода, в том числе и свинца. А поскольку такое явление произошло в результате заполнения **f-подуровня**, то оно называется **f-сжатием**.

Именно в результате f-сжатия атом Pb отдает **e** труднее, чем Sn; особенно **s-электроны** (при окислении до +4), т.к. они расположены **ближе** к ядру, чем p-**e**, из-за чего **гораздо сильнее** испытывают на себе столь резко возросшее притяжение ядром. Этим и объясняется **большая** устойчивость свинца (II), чем Pb(IV); а у олова – наоборот! Поэтому и в земной коре Sn и Pb присутствуют в наиболее для них стабильных ст.ок.: +4 (SnO₂) и +2 (PbS).

Природные соединения алюминия

По запасам на Земле Al (его кларк 6,6%) среди М занимает 1-ое место, а среди всех Э – 3-е после O и Si. Так что **основу** земной коры составляют **кислородные соединения кремния и алюминия**. (Недаром геологи называют Землю «Сиаль» – по первым слогам **латинских** названий этих элементов.)

Природные соединения алюминия содержат Al лишь в ст.ок. +3⁹⁴ и, в основном, это кислородосодержащие вещества, в частности, **глинозем** Al₂O₃. Его **гидратная** форма (бурого цвета из-за примеси оксида железа) называется бокситом, а **безводная** – корундом. Корунд очень прочен (почти как алмаз) и имеет высокую т.пл. (2050°C). Поэтому применяется в качестве абразивного материала и для изготовления подшипников (которые работают при очень больших скоростях вращения и, следовательно, разогреваются до высоких температур).

В ювелирном деле широко используются (как драгоценные камни!) природные образцы корунда с примесями некоторых металлов, придающих им красивую окраску (чистые кристаллы корунда бесцветны). Это синие сапфиры (примесь Ti и Fe), красные рубины (Cr), зеленые изумруды (Be) и др.

Введением соответствующих соединений в расплав оксида алюминия научились получать искусственные драгоценные камни⁹⁵, которые внешне часто красивее естественных и не уступают им по прочности и другим свойствам, но стоят значительно дешевле. Поэтому их применяют и в технике, например, искусственные рубины используются в лазерах⁹⁶ и в качестве опорных камней в часах.

⁹⁴ В природе встречаются, хотя и редко, также самородки металлического алюминия.

⁹⁵ Самый большой искусственный сапфир, полученный в 2008 году, имеет длину 80 см.

⁹⁶ Лазеры широко применяют в технике, в медицине (для проведения очень тонких операций, например, на глазах), в научных исследованиях (помогают «увидеть» даже электрон). Широко используются лазерные стереофонические проигрыватели, в которых цифровая информация с дисков снимается лазерным лучом, что исключает малейшие посторонние шумы. Отметим, что лазер – это реализованный гиперболоид инженера Гарина из известного романа А.Н.Толстого.

Другой формой нахождения алюминия в природе (наряду с Al_2O_3) являются разнообразные **алюмосиликаты**⁹⁷, в частности, **глины** (их состав – см. сноску 76). Глина, благодаря **слоистой** структуре, представляет собой мягкую массу, пластичную во влажном состоянии. Но при прокаливании она приобретает **координационную** структуру, и, как следствие, затвердевает необратимо. Поэтому применяется в производстве строительных материалов (кирпичи, черепица и др.) и в гончарном деле. Белую глину (каолин) используют для изготовления **фарфоровой** посуды. Кстати, **пластилин** – это смесь глины, воска, вазелина, сала и красителя.

Ученые считают, что будущее за керамическими материалами, т.е. полученными на основе оксидов металлов (в том числе Al_2O_3). ("Керамос" по-гречески означает "глина".) Например, ножи и ножницы из них годами остаются острыми, как бритва. А скрипка, сделанная с применением керамики, чарует удивительными по чистоте звуками. Керамическая бумага (содержащая от 50 до 90% Al_2O_3) выдерживает температуру 1600°C и может быть использована для оформления особо ценных документов. Уже выпускаются легкие и гибкие удилица из керамики, которые отзываются на малейшее подрагивание лески. И автомобильные двигатели из керамики – это реальность наших дней.

В природных соединениях Al связан **очень прочно**, вследствие чего в гидросфере Земли его концентрации, как и кремния, **ничтожны** – менее $10^{-6}\%$. Поэтому и в организмах они находятся в качестве микроэлементов (чем более развит организм, тем больше в нем алюминия, но даже в человеке его всего лишь $10^{-4}\%$). Для растений повышенное содержание катионов Al^{3+} в природной воде вредно, т.к. они связывают фосфат-анионы в **прочное** (?) соединение AlPO_4 . (Оно нерастворимо не только в воде, но и в кислотах почвы, т.е. P становится недоступным для растений.)

Кроме того, Al^{3+} снижает активность азобактерий. От его избытка гибнут водные организмы и птицы из-за т.н. алюминиевой болезни. Причем кислотные дожди значительно повышают содержание Al^{3+} (как и ионов других металлов) в природных водах. Правда, для человека алюминий в ряду токсичных M занимает последнее место (установлено, что небольшое его содержание в организме даже полезно, т.к. он участвует в регенерации костей и активизирует некоторые ферменты).

Не слишком токсично и олово, а свинец **очень вреден** (отравление им приводит к нервным болезням и слабоумию). Однако ничтожные его количества необходимы для поддержания иммунитета, при бесплодии, болезни крови и др. Как сказал Парацельс (в 16 веке): «Нет токсичных веществ, есть токсичные дозы!».

7.3.3. Физические свойства

При 600°C алюминий становится очень хрупким и растирается в порошок, что используется для получения «серебряной» краски.

Журнал «Химия и жизнь»

Внешне свинец – серый, олово – белое, а алюминий – серебристый. Причем Al настолько **блестит**, что когда его впервые выделили из глины (в сравнительно чистом виде), то приняли за серебро. Поэтому алюминий идет для изготовления зеркал,

⁹⁷ Очень красивой разновидностью соединений алюминия и кремния является лазурит – минерал интенсивно синего цвета ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})_{1-2}$). Крупные его образцы – драгоценные камни (ванна Екатерины II была сделана из лазурита, что удивляло и восхищало иностранцев). А из его крошки готовят ультрамарин (краска художников эпохи Возрождения). К драгоценным камням относится и сине-зеленая бирюза – водный фосфат алюминия и меди $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. (В результате обезвоживания бирюза старится, поэтому для сохранения ее покрывают животным жиром.)

новогодней мишуры, а также «серебряной» краски⁹⁸ (ибо он, в отличие от большинства других металлов, сохраняет блеск и в **порошкообразном** состоянии).

И поскольку алюминий достаточно полно (на 90%) отражает не только световые, но и **тепловые** лучи, то из него делают жалюзи, черепицу для крыш зданий, спецодежду для работников горячих цехов; а также фольгу для упаковки шоколада (в нее же заворачивают **недоношенных** детей (?)).

Алюминий очень хорошо проводит электроток ($\lambda=34$). Даже если провода из Al делать **толще** (чтобы уравнивать по λ с медными), то алюминиевые все равно оказываются в 2 раза **легче** медных и все чаще используются вместо них. Олово (белое) тоже хорошо проводит ток ($\lambda=8$), причем легко плавиться (т.пл. 232°C), поэтому применяется для **спаивания** проводов (а также запаивания кастрюль).

Значения т.пл. алюминия (660°C) и свинца (327°C) больше, чем у олова. Причем т.пл. у Al выше из-за **меньшего** атомного радиуса (и, как следствие, более **прочных** ХС (?) в его решетке); а у Pb – вследствие **f-сжатия** (?) и более **плотной** упаковки атомов в этом М. Так, в решетке олова каждый атом окружен шестью соседними, а в свинце – двенадцатью. Благодаря такой плотной упаковке, а также большой атомной массе (207), свинец **очень тяжел**⁹⁹ (его плотность 11,34 г/см³) и хорошо поглощает жесткие лучи (поэтому идет на изготовление щитов от радиации).

Алюминий, напротив – один из самых **легких** металлов (плотность 2,7 г/см³, что почти в 3 раза меньше, чем у железа). Как следствие, Al – основной компонент сплавов, используемых в самолето- и ракетостроении¹⁰⁰.

Все три рассматриваемые р-М мягки (особенно свинец) и пластичны, причем алюминий и олово могут раскатываться в очень **тонкую** фольгу, а из листового Al прессованием легко приготовить посуду (кастрюли, бидоны и др.).

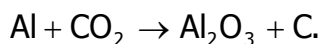
7.3.4. Химические свойства

Компакт-диски покрывают золотом или...
алюминием.

(Одно из применений Al)

По сравнению с s-металлами рассматриваемые р-М являются и кинетически, и термодинамически менее активными из-за более прочной связи валентных электронов с ядром, а также (как следствие) большей прочности решетки их простых веществ (судя по значениям т.пл. данных р-металлов в сравнении с s-М).

Однако восстановительные свойства для них очень характерны: ($E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ В}$; $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ В}$), особенно для алюминия ($E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ В}$). Он является непосредственным соседом (в периодической таблице) очень активного магния и во многом на него похож, в частности, тоже горит в CO_2 ¹⁰¹:



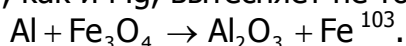
⁹⁸ Ею красят цистерны с горючими жидкостями (нефтепродуктами), что защищает их и от солнечных лучей, и от химических разрушений.

⁹⁹ Недаром из свинца делают грузила для удочек.

¹⁰⁰ Например, самолет состоит на 2/3 из алюминия (см. раздел 7.5), поэтому Al получил название «крылатый металл» (хотя из него делают также корпуса автомобилей, вагонов, троллейбусов и т.д.). И первый искусственный спутник Земли был изготовлен из **алюминиевого** сплава.

¹⁰¹ Поэтому алюминиевый порошок можно использовать как твердое ракетное топливо, например, на Венере, атмосфера которой на 97% состоит из углекислого газа. И на Земле используют двигатели на твердом топливе, которое включает в себя порошок Al, поскольку они очень надежны и удобны в эксплуатации (работают в метеорологических, противораковых и осветительных ракетах, а также как стартовые двигатели космических ракет).

Причина – образование **очень прочных связей** в Al_2O_3 [12]. Вследствие чего алюминий, как и Mg, вытесняет не только C, но и металлы из их оксидов¹⁰². Например:



По той же причине и горит Al на воздухе с **огромным** экзотермическим эффектом (–1676 кДж/моль), причем ослепительным пламенем, почти как Mg. Поэтому алюминиевую фольгу¹⁰⁴ (как и магниевую) используют для фотовспышек.

Однако такой яркий экзотермический процесс не начинается сам, а требует поджигания; поскольку на воздухе Al устойчив, ибо покрывается оксидной пленкой (толщиной всего 0,01 микрона, но достаточно **плотной**, чтобы пассивировать данный металл).

Хотя и очень медленно, но окисление алюминия на воздухе продолжается и после образования такой пленки. То есть со временем она утолщается – вот почему новая посуда из Al, такая блестящая вначале, потом тускнеет.

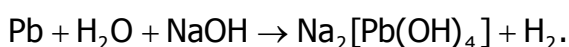
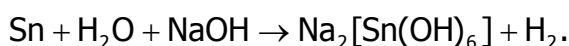
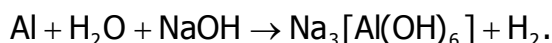
Тем не менее в промышленности все чаще изделия из железа, чтобы спасти их от коррозии¹⁰⁵ (ржавления), алитируют, т.е. покрывают слоем алюминия (толщиной всего 0,2 мм). Покрытие осуществляют, нанося порошок Al на поверхность железного изделия, которое затем нагревают до 1000°C.

Не подвергается коррозии также Sn и Pb, и тоже из-за поверхностной пленки продуктов взаимодействия с компонентами воздуха. (С какими?). Поэтому лудят, т.е. покрывают оловом (почему нельзя свинцом?) жести, используемую в консервной промышленности. (За что Ферсман назвал Sn «металлом консервной банки».)

Подчеркнем, что оксидная пленка не мешает алюминию при об.у. реагировать со всеми G_2 (давая AlG_3). Правда, к смеси порошков Al и йода, чтобы реакция началась, добавляют каплю воды (какова ее роль при этом?). Со всеми другими неметаллами алюминий вступает в реакцию при повышенной температуре. Олово и свинец более пассивны: при об.у. идет лишь взаимодействие Pb с F_2 , а остальные реакции требуют нагревания. При этом олово окисляется до +4, а свинец до +2 (почему?).

С водой данные M при об.у. не реагируют, но и не должны, т.к. значения их E^0 (см. выше) менее отрицательны, чем потенциал воды ($E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,41 \text{ В}$). А алюминий должен (?), но тоже не взаимодействует из-за оксидной пленки.

Однако Al, а также Sn и Pb вступают в реакцию с водой в щелочной среде,



поскольку их оксиды и гидроксиды (которые обычно пассивируют эти металлы), являясь амфотерными [7], растворяются в щелочах, давая гидроксоанионы. (А устойчивость последних столь велика, что значения E^0 даже олова и свинца оказываются отрицательнее, чем E^0 воды в щелочной среде (–0,82 В) [8].) (Названия продуктов: гексагидроксоалюминат, гексагидроксоостаннат и тетрагидроксоплюмбит натрия.)

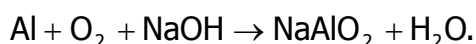
¹⁰² Это используют в металлургии (в т.н. «алюмотермии») для получения Cr, Mn, V и др.

¹⁰³ Данный процесс протекает бурно, с разбрызгиванием искр (похоже на фейерверк или действующий вулкан), т.к. выделяется **большое количества тепла**, причем **быстро**. В результате чего температура в зоне реакции достигает 3000°C. Поэтому образующееся железо находится в **расплавленном** состоянии, что позволяет использовать данный процесс для сваривания рельс. Чтобы осуществить сварку, между соединяемыми (встык) рельсами помещают т.н. термит, т.е. порошкообразную смесь 75% алюминия и 25% оксида железа (III), и затем ее поджигают.

¹⁰⁴ Для упаковки применяют фольгу толщиной 5 микрон, а для фотовспышки – 0,5 микрон.

¹⁰⁵ «Коррозия» в переводе с латинского означает «разъедание».

Отметим, что при сплавлении металлов с сухой щелочью получаются не гидроксо-, а оксосоли, причем окисление идет кислородом воздуха. Например:



Подчеркнем, что при действии конц. HNO_3 и H_2SO_4 пассивирующая пленка на поверхности алюминия не только не растворяется, а наоборот утолщается (с 0,01 до 30 микрон), и глубже процесс не идет (см. разделы 4.6 и 5.4.2), поэтому данные кислоты можно хранить в алюминиевой таре¹⁰⁶.

Напротив, с **разб.** HNO_3 , HCl и H_2SO_4 алюминий реагирует. А свинец в двух **последних** кислотах пассивируется пленками **малорастворимых** солей PbCl_2 и PbSO_4 . Зато свинец взаимодействует даже с уксусной кислотой, а также с HNO_3 и с концентрированными HCl и H_2SO_4 , поскольку при этом получаются **растворимые** продукты: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ и $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ соответственно. Олово вступает в реакцию со всеми кислотами, кроме слабых (например, таких, как уксусная).

7.3.5. Оксиды и соли р-элементов

Выброс свинцовых аккумуляторов, равно как и других изделий из свинца, в природу – это экологическая нечистоплотность, отравление будущего, ибо по токсичности свинец немногим уступает ртути и тоже обладает способностью накапливаться в организме.

Журнал «Химия и жизнь»

Как следствие особой устойчивости алюминия в ст.ок. +3, во-первых, он образует сложные вещества практически всегда только в этой ст.ок., например, Al_2O_3 ; а во-вторых, соединения A(III) обладают крайне слабыми окислительными свойствами. Так, Al_2O_3 проявляет их лишь под действием электротока (см. раздел 7.3.6).

В отличие от Al, олово дает два **оксида** (SnO и SnO_2), а свинец – **четыре**: желтый PbO , коричневый PbO_2 , оранжевый Pb_2O_3 и т.н. сурик Pb_3O_4 (красного цвета). Благодаря яркой окрашенности оксиды Pb используют для приготовления красок.

Раньше основой красок были свинцовые **белила** $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$. Поэтому старинные картины со временем темнеют под действием сероводорода (являющегося примесью в воздухе) из-за перехода белил в **черное** вещество PbS . Однако, обрабатывая сульфид свинца раствором пероксида водорода, его можно окислить до PbSO_4 **белого** цвета. Такую обработку проводят для осветления старинных картин и икон при их реставрации, после чего они становятся как новые.

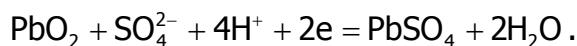
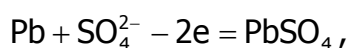
Благодаря неустойчивости свинца в ст.ок. +4 (вследствие f-сжатия) Pb_3O_4 ¹⁰⁷ и PbO_2 применяются в качестве очень сильных окислителей: сурик – в производстве спичек (входит в состав и головки, и намазки), а PbO_2 – в свинцовых аккумуляторах¹⁰⁸ (они есть почти в каждом автомобиле).

В этих аккумуляторах чередуются пластины из свинца и из диоксида свинца, причем они погружены в 40%-ую серную кислоту. Если соединить пластины проводником, то по нему пойдет электроток. Ток возникает как результат того, что PbO_2 «отнимает» (через проводник) электроны у Pb, что отражают реакции:

¹⁰⁶ В то же время нельзя варить кислые борщи, варенья и т.п. в посуде из алюминия, т.к. при 100°C он взаимодействует даже со слабыми органическими кислотами (хотя и медленно).

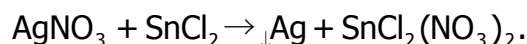
¹⁰⁷ Сурик – это $\text{Pb}^{\text{II}}_2\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$, т.е. **соль** – ортоплюмбат свинца (II).

¹⁰⁸ Аккумуляторы – это источники тока **многократного** действия, т.е. их можно **снова** (много раз!) заряжать в отличие от батареек, которые после использования заменяют новыми.

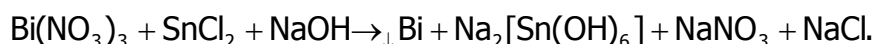


При зарядке аккумулятора (от внешнего источника тока, чаще от электросети) идут **обратные** процессы, и восстанавливается способность аккумулятора давать ток.

Как уже говорилось выше, если свинец стремится перейти из ст.ок. +4 в +2, то Sn **наоборот** (?). Поэтому соединения олова (II) являются сильными восстановителями. И в этом качестве они широко используются на практике. В частности, для выделения золота и серебра из растворов, например:



В **щелочной** среде восстанавливаются и более активные М, такие, как висмут:



Эта реакция сопровождается **внешним эффектом** (выпадение **черного** порошка металла Bi), поэтому является **качественной** и на олово (II), и на висмут (III).

Из соединений Sn(IV) применяют на практике, например, **кристаллический** сульфид SnS₂. Его блестящие золотистые «чешуйки» выглядят внешне как золото и химически почти так же устойчивы (не растворяются даже в азотной кислоте). Поэтому используются (под названием «сусальное золото») для позолоты дерева и др.

Из алюминийсодержащих веществ издревле применяются (в медицине и при крашении тканей) **квасцы** или по-латински «алюмен» (отсюда название Al). Их общая формула MAl(SO₄)₂·12H₂O, где М – однозарядные катионы ЩМ. Из-за гидролиза по катиону Al³⁺ растворы этих соединений имеют **кислую** среду (отсюда их название «квасцы», что означает «кислые»). В твердом виде квасцы представляют собой прозрачные октаэдрические кристаллы. Если их осаждают, например, на шерстяную нитку при медленном испарении насыщенного раствора, то кристаллы получаются крупными и настолько красивыми, что могут служить елочными украшениями.

7.3.6. Производство алюминия

В середине XIX века во Франции алюминиевыми столовыми приборами пользовалась лишь королевская семья, а остальные придворные – обычными, т.е. золотыми...

Журнал «Химия и жизнь»

Если олово и свинец – это металлы, известные человечеству еще в древности (наряду с Ag, Au, Cu, Hg и Fe), то металлический алюминий получен только в 19 в.

Впервые его выделил в 1825 году Эрнстед. Пропустив хлор через раскаленную смесь глинозема и угля, он синтезировал хлорид алюминия, из которого восстановил Al амальгамой калия; а затем полученную амальгаму алюминия разложил, отогнав ртуть нагреванием. Этот способ был очень **дорогим** и вредным, да и продукт оказывался сильно загрязненным.

Достаточно чистый и блестящий Al выделил Девиль в 1855 году, восстановив его натрием из смеси NaCl и хлорида алюминия, полученного **сложным** способом из глинозема. Но и этот метод был столь дорог, что Al ценился выше золота.

Перелом в производстве алюминия наступил в 1886 году, когда стали применять **электролиз** расплава смеси Al₂O₃ с гексафтороалюминатом натрия (Na₃AlF₆). Последний назвали **криолитом** (от греческого слова «криос» – холод), т.к. при добавлении его к глинозему (в соотношении 12:1) температура плавления снижается с

Таким образом, валентные электроны в случае переходных элементов расположены на **предвнешних** d-АО и **внешней** s-орбитали. А поскольку **e** вначале снимаются с s-подуровня (как с самого **внешнего**), то для большинства d-Э получена ст.ок. (+2).

Отметим, что конфигурации d^5 и, тем более, d^{10} особенно **стабильны** (ибо при этом электроны **симметрично** распределены в атоме). Из-за стремления атомов к такой устойчивой конфигурации иногда происходит «провал» s-**e** на d-орбиталь. Это наблюдается, например, в подгруппе IB (т.е. у меди, серебра и золота):



Как следствие, указанные элементы могут проявлять ст.ок. (+1).

Высшая степень окисления d-металлов (как и для s- и p-Э) равна номеру группы. Исключение составляет лишь подгруппа IB, поскольку ст.ок. +1, хотя и получена для всех ее элементов, но не является высшей, а характерной – лишь для Ag. В то время, как у Cu более устойчива (+2), а у Au – (+3).

7.4.2. Нахождение d-элементов в природе

Почему кровь красная, а трава зеленая – это тайны, в которые никто не сможет проникнуть.

У. Ралей

Наиболее распространены в природе d-металлы 4-го периода (т.е. **1-ой декады**), а из них – железо¹¹⁰ (его кларк – 2,0%) и титан (0,25%). Содержание большинства других d-элементов этой декады тоже значительно (примерно по $10^{-2}\%$).

Кларк благородных металлов (БМ) на Земле мал: золота – $10^{-8}\%$ ¹¹¹, а серебра лишь в 200 раз больше. Причем БМ находятся в природе в виде простых веществ, а остальные d-элементы – в форме **сложных** соединений. Однако медь встречается и в **самородном** состоянии, а также железо, но космического происхождения. (Примерно каждый 20-й метеорит – железный, остальные – каменные.)

Природные вещества d-металлов – это, в основном, оксиды (TiO_2 , MnO_2 , Fe_3O_4 и др.) и сульфиды (CoS , NiS , Cu_2S , ZnS и т.п.). А также кислородосодержащие соли (в том числе, алюмосиликаты).

Многие d-элементы (в основном, Э 1-й декады) находятся в растениях и животных в качестве микрокомпонентов и играют очень важную роль в жизненных процессах. Например, **наличие** ванадия и хрома в организме человека снижает содержание холестерина и нормализует работу сердца; **недостаток** меди ведет к анемии, а также тормозит рост у детей и подростков, как и **нехватка** цинка, которая, к тому же, ухудшает зрение.

Установлено **лечебное** действие и золота – от перебоев в сердце и как успокаивающее¹¹². Очень важна роль Fe, Co и Ni в **кроветворении**; кроме того, железо в составе гемоглобина – необходимый компонент крови. К слову: ее цвет обеспечивает именно гемоглобин, т.е. органическое вещество, содержащее Fe. А органиче-

¹¹⁰ Предполагают, что ядро не только Земли, но и Солнца состоит преимущественно из железа.

¹¹¹ Все уже добытое золото (примерно 100 тыс. тонн) можно уложить в куб с ребром 22–23 м.

¹¹² Недаром святая вода выдерживается в золотых сосудах – при этом в нее переходят микроколичества золота; видимо, еще и поэтому человек, выпив ее, приобретает душевное равновесие.

ское соединение магния в составе хлорофилла придает зеленую окраску листьям растений. Так что тайны, о которых говорил У. Ралей (см. эпиграф), раскрыты.

Стоит отметить, что ионы железа в растениях участвуют в выработке хлорофилла (поэтому при их недостатке желтеют листья). Кроме того, внесение в почву микроудобрений, содержащих Cu, V и Mo, повышает урожайность зерновых и улучшает их качество. (Установлено, что нитрогеназа, т.е. фермент, помогающий азобактериям связывать N₂ воздуха при **обычных** условиях, содержит молибден.)

Однако даже **небольшой избыток** d-элементов (по сравнению с требуемым количеством) вредит растениям и отравляет живые организмы. А если учесть, что в биологическую миграцию вовлекается в десятки раз больше d-металлов, чем их уносят реки¹¹³, то ясно, что загрязнение ими окружающей среды – это, в конечном счете, загрязнение нашего организма.

Наиболее токсичными из d-М является Hg и Ag. Но серебро в микроколичествах (10⁻⁹ моль/л) убивает только микробов, поэтому проторголл (коллоидный раствор Ag⁰) лечит насморк, а серебряная¹¹⁴ посуда обеззараживает пищу.

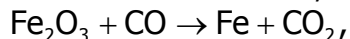
7.4.3. Получение d-металлов

Доменная печь – это ярмо на шее черной металлургии.

Смит, американский экономист

В промышленной металлургии d-М обычно выделяют из оксидов (в которые обжигом переводят и сульфиды). Восстановление оксидов проводят металлотермически или более дешевым методом – карботермией (при получении Zn, Mn, Fe и др.).

Причем Fe из оксидных руд все еще выплавляют старым **доменным** методом. Сверху в домну загружают чередующимися слоями руду, кокс и флюсы. (В качестве флюса берут CaO – для понижения т.пл. смеси и для связывания P и S, соединения которых являются примесями руды.) Снизу подают воздух (чаще обогащенный O₂), чтобы окислить кокс до CO, который затем восстанавливает железо по реакции:



идет и восстановление Fe частицами кокса: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$,

а также другие процессы [12].

Образующиеся расплавы железа и шлака (соли кальция) после накопления их в низу домны выпускаются отдельно: сначала шлак, как более легкий слой, – через верхнее отверстие, а затем более тяжелый слой Fe – через нижнее.

Железо, полученное таким способом, называется **чугуном**. Он содержит значительное количество примесей, в частности, 2 – 4% углерода, вследствие чего хрупок. Однако чугун имеет большую твердость и низкую цену, поэтому из него делают ограды, решетки парков и др.

Значительная доля чугуна переплавляется в специальных печах при подаче O₂ и добавлении флюсов (например, CaO). При этом уменьшается количество примесей; в частности, содержание углерода в результате его выгорания падает до 0,3 – 2%. Как следствие, резко снижается хрупкость, но сохраняется твердость. Такой материал называется **твердой сталью**. Она идет на изготовление инструментов.

Если содержание C менее 0,3%, то железо пластично – это **мягкая сталь**. Из нее делают кузова автомобилей, консервные банки, кровельное железо и т.п. Одна-

¹¹³ Воды только одного Дуная выносят ежегодно в Черное море 1000 т Cr, 60 т Hg и многое другое. Особенно опасны соединения Cr(VI) (они содержатся, например, в стоках гальванических цехов предприятий), т.к. губят рыбу, поэтому перед сбросом их надо обрабатывать восстановителем (?).

¹¹⁴ В столовом серебре – 12,5% меди, а в мельхиоре Ag нет – это сплав меди и никеля.

ко ниже -40°C и эта сталь становится хрупкой. Лишь **Fe**, в котором менее 0,01% примесей, остается пластичным даже при температуре сжижения азота (-196°C).

Доменные печи имеют много недостатков, в частности, требуют **коксующихся** углей (т.е. богатых углеродом), а их на Земле остается все меньше. К тому же, доменные процессы очень **трудоемки** и сильно **загрязняют** окружающую среду.

Поэтому в последнее время все чаще применяют методы **прямого восстановления** железа водородом (или метаном) из руды (предварительно обогащенной и изготовленной в виде шариков диаметром 12 – 15 мм).

Процесс идет при T **ниже** т.пл. Fe; как следствие, продукт получается сразу твердым, но губчатым. Он содержит 93% железа и используется при выплавке **легированных** сталей (от слова «легире», что значит «улучшение») – см. раздел 7.5.

Описанные способы получения d-M относятся к **пирометаллургическим** (т.е. высокотемпературным). Однако по мере выработки богатых руд в производство вовлекается **бедное** сырье, поэтому более эффективными становятся **гидрометаллургические** (низкотемпературные) методы. То есть обработка руд **водными** растворами реагентов, например, серной кислотой. А из образующихся растворов восстанавливают М электротоком (**электрометаллургия**). Так получают Co, Ni, Cu и Zn, например, на Норильском комбинате.

Электрометаллургия включает также процессы, в которых электроэнергия используется для расплавления металлов, в частности, при их легировании.

7.4.4. Физические свойства

Медь, серебро и золото характеризуются исключительной пластичностью. Они превосходят остальные металлы также по тепло- и электропроводности.

Н.С.Ахметов

В периодах (начиная с 4-го) слева направо вплоть до VIБ подгруппы увеличивается **число неспаренных электронов** в атомах, причем это происходит наряду с ростом Z и уменьшением r . Как следствие, снижается доля металличности в решетке М [7], поэтому уменьшается пластичность, но повышается твердость и температура плавления (например, от калия к хромю с $63,6^{\circ}\text{C}$ до 1890°C).

Правее VIБ подгруппы происходит все большее спаривание **e** и потому они все меньше участвует в **межатомном** связывании. Как результат, снижается (несмотря на рост Z и уменьшение r) твердость и т.пл. М (до 419°C у цинка с конфигурацией атома $4s^23d^{10}$ – все электроны **спарены!**). Недаром, именно в IIБ подгруппе находится единственный **жидкий** при об.у. металл – ртуть (т.пл. -39°C).

7.4.5. Химические свойства d-металлов

На ручке мойки моею
Позеленела медь,
Но так играет луч на нем,
Что весело глядеть.

А. Ахматова

Реакции с водными растворами. Напомним, что используя стандартные потенциалы веществ E^0 , можно характеризовать термодинамику ОВР, протекающих именно в **водной** среде. В частности, величина E^0 отражает способность М реагировать как с водой, так и с водными растворами кислот, щелочей и солей при ст.у.

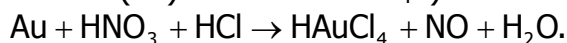
Хотя простые соединения d-элементов все относятся к М и проявляют, в основном [12], **восстановительные** свойства, однако значения их E^0 очень разнятся

между собой: от $-2,52$ В (у лантана) до $+1,68$ В (у золота). Так что есть d-металлы гораздо более сильные восстановители, чем даже алюминий, а с другой стороны, только среди d-M есть благородные. Причем определяется активность d-металла именно положением d-Э в периодической таблице, т.е. значениями Z его ядра, r атома и электронной конфигурацией валентного слоя.

А поскольку **в периодах** для **всех** элементов слева направо Z растет, r снижается (?) и (как следствие) электронный валентный слой делается все **устойчивее**, то значения E^0 металлов становятся более положительными, а значит, их восстановительные свойства уменьшаются.

Однако в случае **d-M** (в отличие от простых соединений s- и p-элементов) значения E^0 и **в подгруппах**, как правило, тоже **увеличиваются**. Ибо из-за малого прироста атомного радиуса [12] усиливается **связь электронов с ядром** и (в большинстве подгрупп [12]) повышается **прочность решетки металлов**¹¹⁵. И то, и другое снижает химическую активность вещества.

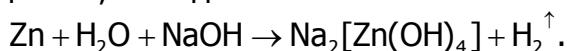
Проявлением указанных закономерностей (и в периодах, и в подгруппах) можно объяснить тот факт, что **наиболее пассивным** среди M является золото. Оно не взаимодействует с обычными (даже концентрированными!) кислотами, а лишь с т.н. "царской водкой". Это **смесь** (в молярном соотношении 1:3) конц. HNO_3 (действующей как окислитель¹¹⁶) и конц. HCl (Cl^- -ионы **прочно связывают** образующиеся катионы золота (III) в анионы AuCl_4^-):



Серебро ($E^0=0,80$ В) – более активный M: растворяется в концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 , но при нагревании; а медь ($E^0=0,34$ В) – и при об.у. (см. разделы 4.6 и 5.4.2).

Остальные металлы 1-ой декады еще более активны. Так, если Cu не реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, то Fe и Zn ¹¹⁷ растворяются и в разб. HCl (с выделением H_2).

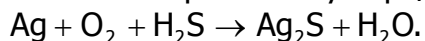
Однако даже M 1-ой декады не взаимодействуют при об.у. с водой (хотя у большинства из них $E^0 < -0,41$ В) из-за **плотной** пленки продукта окисления на поверхности металла. Но если Fe довести до красного каления, то оно восстанавливает водород H_2O . А, например, мешающее действие пассивирующей пленки цинка можно устранить (как и в случае Be и амфотерных p-M, рассмотренных выше), добавляя к воде щелочь, и тогда становится возможной реакция:



Взаимодействие же d-металлов с водными растворами **солей** определяется, как правило, рядом напряжений [8].

Коррозия. Коррозия (см. сноску 102) – это сравнительно медленный процесс взаимодействия металлов с компонентами окружающей среды, в частности, воздуха.

Золото, благодаря высокой пассивности, не корродирует, поэтому не тускнеет. Но серебряные изделия при хранении постепенно темнеют, что объясняется образованием на их поверхности сульфида (черного цвета):

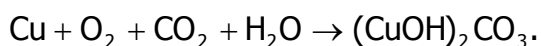


Тем более окисляется под действием воздуха медь, покрываясь зеленым налетом основного карбоната (он является и основой малахита¹¹⁸):

¹¹⁵ Исключение – переход от Zn к Hg в IIB подгруппе [12].

¹¹⁶ Окисляющее действие HNO_3 состоит в том, что она, реагируя с HCl , образует промежуточное соединение NOCl , которое распадается с образованием **атомарного** хлора, окисляющего металл.

¹¹⁷ Очень чистый цинк (менее 0,001% примесей) не растворяется в HCl , а обычный (технический) – даже в уксусной кислоте.



По аналогичной реакции корродирует и цинк, при этом блестящие (пока новые) цинковые изделия постепенно становятся грязно-серыми.

Особенно неустойчиво к коррозии железо, хотя в сухом воздухе оно покрывается **плотной** пассивирующей пленкой FeO (черного цвета), поэтому в отсутствие влаги железные изделия (например, гвозди) годами не ржавеют.

Однако вода **активирует** молекулы O₂ (делая их **полярными**), и потому способными окислять FeO до Fe₂O₃¹¹⁹ (рыжего цвета), который имеет **рыхлую** структуру, поэтому не защищает металл от дальнейшей коррозии. И со временем вместо любого железного изделия образуется кучка (или куча!!!) ржавчины.

Трудно представить, какой ущерб наносит коррозия, ибо основные металлические изделия являются железными. И потери от их ржавления составляют 10% ежегодной добычи Fe. В частности, затраты на защиту стальной Эйфелевой башни от разъедания уже во много раз превзошли расходы на ее сооружение.

Коррозия бьет не только по экономике, но и по экологии, ибо из прохудившихся реакторов, трубопроводов, резервуаров в воздух и воду попадают тысячи тонн веществ ядовитых, агрессивных, вредных для здоровья людей. Причем агрессивные соединения усиливают коррозию, и порочный круг замыкается...

Кроме того, например, коррозия железных котлов высокого давления часто бывает причиной их взрывов – а это уже человеческие жертвы!!! Недаром говорят: «Бог дал человеку железо, а черт подсунул ему ржавчину».

Коррозия изделий из М резко ускоряется в **морской** воде, т.к. соли, растворенные в ней, взрывают пассивирующие пленки, снижая их защитное действие.

Для предотвращения коррозии, железные изделия окрашивают или подвергают лужению (?), цинкованию, хромированию, никелированию и т.д.

Более надежный (но дорогой) способ борьбы с коррозией – это получение нержавеющей стали добавлением к расплаву железа 18% Cr и 9% Ni¹²⁰.

Один из современных методов – обработка лазером, при этом железо «остекловывается», т.е. покрывается слоем **аморфного** (стеклообразного) Fe, коррозионная устойчивость которого в 12 раз выше, чем обычного (кристаллического)¹²¹.

Установлено также, что очень **чистое** железо и железо, облученное «**протонным** ветром» (например, в космосе), тоже не корродируют.

В последнее время все чаще для защиты от коррозии стальные изделия покрывают нитридом титана (который, к тому же, обеспечивает им большую прочность, а также придает вид золота). Из обработанных таким образом стальных листов сделаны купола возрожденного храма Христа Спасителя (а не из жести, покрытой листовым золотом, как, например, на колокольне Ивана Великого).

Быстрое взаимодействие d-M с неметаллами. Если коррозия – это медленное окисление, то достаточно быстро d-M (в том числе и БМ) реагируют с неметаллами при нагревании. (В об.у. идет их взаимодействие лишь со фтором, влажным хлором и некоторыми другими веществами.)

¹¹⁸ Название «малахит» образовано от слова «малке» (на древнерусском языке оно означает «трава», т.е. «камень, похожий на траву»).

¹¹⁹ Основная причина коррозии железа – это примерно одинаковая устойчивость Fe в ст.ок. +2 и +3. Но с другой стороны, именно это делает железо эффективным **переносчиком** кислорода в составе гемоглобина человека и животных, ибо Fe (II) легко окисляется, присоединяя молекулу O₂ в легких, и легко отдает ее в тканях организма, снова переходя в Fe (II).

¹²⁰ Столовые изделия из нержавеющей стали не имеют Ni и содержат лишь 12% Cr.

¹²¹ Обычные М состоят из сравнительно крупных кристаллов, а аморфные – из очень мелких.

Причем, если, например, цинк сгорает не только **на воздухе**, но и в CO_2 , то железная проволока может гореть только в **кислороде**. При этом капли расплавленной окалины (оксида железа) разбрызгиваются в виде красивых ярких искр. (Эти же искры образуются при заточке стальных ножей на наждачном круге.)

7.4.6. Сложные соединения d-элементов

Оксид меди (II) (вместе с оксидами ЦЗМ и f-элементов) является основой высокотемпературных сверхпроводников.

Журнал «Химия и жизнь»

Оксиды и гидроксиды. Соединения большинства d-элементов в ст.ок. +2 являются **основными**. Но в периодах (в частности, в 4-ом) слева направо их **кислотные свойства нарастают** (из-за роста Z и снижения r атомов Э). И уже $\text{Fe}(\text{OH})_2$, **в отличие** от $\text{Mn}(\text{OH})_2$, растворяется в конц. NaOH **при нагревании**, образуя гидроксо соль $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

Для перевода $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$ даже нагревания не требуется, а гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ настолько амфотерен, что реагирует и с **разбавленным** раствором щелочи при об.у. (продукт – $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$).

С **повышением** степени окисления элемента растет его способность перетягивать электроны на себя, в результате чего во фрагменте гидроксида Э–О–Н связь Э–О упрочняется, а, следовательно, О–Н ослабевает и, значит, **растут** кислотные свойства данных соединений.

Этим объясняется тот факт, что если $\text{Cr}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – **основания**, то $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – **амфотерные** вещества, а гидроксиды хрома (VI) H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а также марганца (VII) HMnO_4 , – являются типичными и даже сильными кислотами. Поэтому они при действии щелочи дают не гидроксо соединения (как Cr(III) и Mn(IV): $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$), – а **оксо соли**. Это хроматы (например, K_2CrO_4 – желтого цвета) или дихроматы ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – оранжевого) и перманганаты, в частности, KMnO_4 (каков его цвет?).

Как результат повышения ЭО элементов в периодах растут также **окислительные** свойства их соединений, особенно в **высших** ст.ок. (вплоть до VIIIБ подгруппы). Так, если Sc и Ti наиболее устойчивы именно в высших ст.ок. (+3 и +4, соответственно), то для ванадия более характерна ст.ок. +4, чем +5, поэтому V_2O_5 – сильный окислитель. Еще менее стоек (?) CrO_3 – твердое вещество красного цвета. Если на него капнуть спиртом, то даже возникает **вспышка** и оксид зеленеет, переходя в гораздо более устойчивое соединение Cr_2O_3 .

С помощью Mn_2O_7 (зеленая жидкость, взрывоопасна!!!) можно легко зажечь спиртовку без спичек. (Для этого касаются фитиля спиртовки палочкой, смоченной данным оксидом (при этом Mn_2O_7 восстанавливается спиртом до MnO_2)). Вещество же FeO_4 является столь неустойчивым, что было получено лишь в 1984 году (в МГУ), причем в **очень жестких** условиях (электролизом в **сильнощелочной** среде).

Оксиды d-элементов широко используются на практике. Так, окрашенные соединения Fe_2O_3 ¹²², Cr_2O_3 , CoO ¹²³ применяют в качестве красок, а белые ZnO и TiO_2 – как основу белил. Диоксид титана, кроме того, является полупроводником, с помощью которого можно превращать солнечную энергию в электрическую.

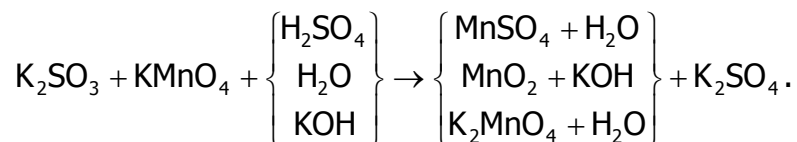
¹²² Раковины моллюсков и т.п. раскрашены оксидами железа.

¹²³ Знаменитая гжель делается так: на пористый фарфор наносят рисунок взвесью серого оксида Co_3O_4 , затем изделие прокаливают при 1350°C и получают ярко-синий рисунок (?).

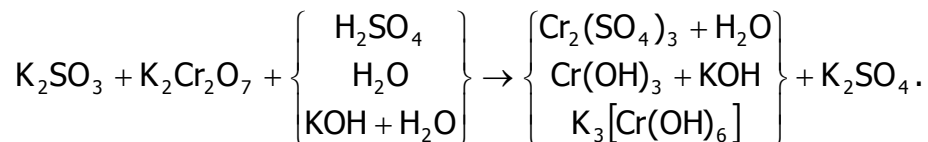
Окислительные свойства MnO_2 используются в работе очень эффективных сухих батареек, в которых анодом служит цинк.

Соли d-элементов. Соли, содержащие Cr(VI) и Mn(VII), являются сильными окислителями, как и соответствующие оксиды, но устойчивее их, поэтому более удобны для практического применения. Чаще берут водные растворы этих солей. Причем дихромат калия является менее сильным окислителем, чем перманганат (при $pH=0$ [8] значения их E^0 равны 1,34 В и 1,51 В соответственно).

Отметим, что Mn(VII) лишь в достаточно кислой среде восстанавливается до Mn(II) (при этом малиновый раствор **обесцвечивается**), а в нейтральной – до MnO_2 (**бурый** осадок), в щелочной же – лишь до манганат-ионов (**зеленый** раствор):



А хром(VI) в любой среде переходит в Cr(III), но форма его «упаковки» разная¹²⁴:



Комплексные соединения. Из неорганических веществ большой интерес исследователей вызывают комплексные соединения (КС) d-элементов (в частности, потому, что многие из них являются хорошими катализаторами).

К комплексным веществам относятся гидроксоли (с которыми мы познакомились выше) или, например, аммиачные КС, в частности: $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$. Причем совокупность частиц, заключенная в квадратные скобки, является **внутренней сферой** КС, она и называется **комплексом**.

Комплекс состоит из **центрального атома** (ц.а.) и окружающих его частиц, т.н. **лигандов** – они обозначаются буквой L. В нашем примере ц.а. – это Ni^{2+} , а лиганды – шесть молекул NH_3 .

«Комплекс» в переводе с греческого означает «сложный», т.е. КС – это вещества более сложные, чем **обычные**. (Сравним, например, комплексное соединение алюминия $Na_3[Al(OH)_6]$ с его оксосолью $NaAlO_2$.)

Подчеркнем, что связи между ц.а. и L преимущественно **ковалентные**, поэтому комплекс диссоциирует по типу **слабого** электролита, и тоже по ступеням.

Внешнюю сферу КС составляют ионы, не включенные в квадратные скобки, т.е. в рассматриваемом нами аммиачном КС – это OH-группы; а в гидроксокомплексных веществах (см. выше) – ионы калия или натрия. Они соединены с внутренней сферой **достаточно ионными** связями, чтобы диссоциация КС с их отщеплением происходила нацело, как и в случае **сильных** электролитов.

Отметим, что комплексное соединение может и не содержать внешней сферы, как например, $[Fe(CO)_5]$ – см. раздел 1.2.2.

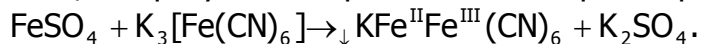
Большинство КС в водном растворе имеют **характерную** окраску, поэтому реакции их образования часто используют как **качественные** на тот или иной ион.

Так, если слить вместе два раствора: **желто-зеленый** – соли железа (III) и **бесцветный** – роданида аммония NH_4CNS , то получается комплексное вещество

¹²⁴ При осуществлении процесса в нейтральной среде Cr(III) получается частично в виде гидроксокомплекса из-за образования в ходе реакции щелочи.

$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CNS})_5]$ **кровоаво-красного** цвета. Отметим, что ионы Fe(II) такого окрашивания не дают, и значит, анализу раствора на присутствие Fe(III) не мешают.

Для обнаружения же ионов железа (II) используют, например, **готовое** комплексное соединение $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, т.н. **красную** кровяную соль¹²⁵. Ее оранжевый раствор со **светло-зеленым** раствором соли Fe(II) (но **не** Fe(III)!!!) дает **синее** окрашивание, как результат образования малорастворимого вещества $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$:



Таким образом, используя указанные реактивы, можно обнаруживать ионы железа (II) и железа (III) даже в их **смеси**.

¹²⁵ Эту соль раньше получали из бычьей **крови**, поэтому называли **кровоаво**.

7.5. Сплавы

Свойства металлов и сплавов можно улучшать механической обработкой (ковка, вальцевание, протяжка и т.д.)..., а также термической обработкой (закалка с последующим отпуском при более низкой температуре).

Г. Реми

Сплавы, как говорит их название, получают **сплавлением** металлов, а часто и неметаллов, т.е. смешиванием их **расплавов**. Причем на основе нескольких десятков простых веществ созданы миллионы сплавов, которые несопоставимо более **разнообразны** по свойствам, чем исходные материалы.

Первым, полученным человечеством еще в 4-ом тысячелетии до н.э., был сплав меди с оловом, названный **бронзой** (по имени города Бринзини, где ее продавали).

Сам металл Си использовался людьми еще с 8-го тысячелетия до н.э., поскольку он легко обрабатывается. Однако у меди невысокие прочность и коррозионная устойчивость. А добавка всего 10% олова (при сохранении хорошей обрабатываемости материала) в 3 раза повышает прочность, а также стойкость к окислению.

Что же представляют собой сплавы? Это может быть **равномерная** смесь атомов металлов, т.е. твердые **истинные** растворы М друг в друге. Чаще они образуются, когда **размеры** смешиваемых элементов и их **электроотрицательности** близки, как, например, у металлов IB подгруппы.

В частности, золото 583-ей¹²⁶ пробы – это твердый **истинный** раствор в нем 8% серебра и 33,7% меди. Из-за имеющихся все же различий в размерах атомов и в значениях ЭО данных элементов доля **ковалентности** в решетке этого сплава выше, чем в чистом золоте, поэтому он более тверд, а значит, изделия из него долговечнее, чем чисто золотые.

Кроме того, сплав может быть **смесью** спаянных между собой мелких кристалликов двух или более веществ.¹²⁷ Иногда сплавы являются химическими соединениями **между** разными **М** (т.н. **интерметаллиды**). И даже между **М** и **неметаллом**, но поскольку такие сплавы обладают свойствами **М**, то их называют **металлидами**, т.е. металлоподобными.

Нередко сплав представляет собой **смесь** некоторых или даже всех из перечисленных структур. Например, чугун является одновременно и твердым истинным раствором углерода в железе, и смесью кристаллов железа, графита и даже химического соединения – карбида состава Fe₃C.

Причем хрупкость чугуна объясняется отчасти наличием в нем графита, т.к. трещины образуются, как правило, по местам, где находятся его кристаллы. И чем меньше содержание графита, тем ниже хрупкость чугуна. А твердость его тем выше, чем больше в нем кристаллов Fe₃C.

Другой пример – сталь. В ней графита нет, а хрупкость и **упругость** ее (как и чугуна) увеличивается по мере роста концентрации твердого раствора С в Fe. Если сталь «закаляют» (раскаленную опускают в холодную воду), то эта концентрация получается сравнительно высокой, а сталь – **упругой**.

¹²⁶ Данное число означает, что в 1000 г сплава 583 г золота (или 58,3%).

¹²⁷ По твердости смесь кристаллов часто превосходит исходные металлы, т.е. сопротивление материала сдвигу при деформации увеличивается, т.к. **смешано-кристаллическая** структура препятствует образованию в сплаве плоскостей скольжения. Например, «Гарт», содержащий 60% Pb, 25% Sb и 15% Sn, настолько тверд, что используется для изготовления типографского шрифта.

Напротив, при медленном охлаждении («отпуске» стали) раствор углерода в железе успевает превратиться в смесь кристаллов Fe_3C и практически чистого Fe, поэтому сталь получается «**мягкой**». И тем мягче, чем ниже в ней содержание Fe_3C .

Таким образом, углерод, имея склонность к образованию ковалентных связей, и при вхождении в металл (в виде атомов C, а также кристаллов графита или карбида) увеличивает в нем **долю ковалентности**, что повышает прочность M, но снижает его пластичность.

Однако это же происходит (хотя и в меньшей степени) при введении в металл другого M, что мы видели на примере золота 583-ей пробы.

Очевидно, чем меньше атомный радиус вводимого металла (по сравнению с основным), тем больше он будет **сжимать** решетку основного M и, значит, в большей степени повышать ее **прочность**. Именно поэтому добавление к алюминию 4% меди (а также цинка, марганца, магния и др. – суммарно 2%), а к магнию не только алюминия, но и до 3% цинка, позволяет получить столь **прочные и химически стойкие** сплавы («Дюралюминий» и «Электрон» соответственно), что они используются не только в самолето-, но даже в ракетостроении.

Напротив, если вводить атомы металла с большим радиусом, то они раздвигают решетку основного M, т.е. делают ее менее прочной, а значит, более **металлической**. Вот почему добавление к меди 2% Ni увеличивает ее электропроводность. Кроме того, введение других атомов иногда резко повышает **химическую активность** вещества. Например, сплав меди с 5% цинка и 50% алюминия (сплав Деварда) вытесняет водород даже из **холодной воды**, хотя каждый из данных металлов по отдельности при об.у. к ней очень устойчив.

Большой **ковалентности** связей в металле или сплаве, а значит, большей их твердости способствуют **определенные** нарушения упорядоченного расположения атомов в решетке. Эти нарушения возникают при **умелой** ковке M в раскаленном состоянии. В народе хорошо выкованная сталь называлась булатной. Так что сказочный булатный меч – это реальное очень острое и практически не тупящееся оружие.

Еще больший беспорядок в решетке получается при переведении металла в **аморфное** состояние – **очень резким охлаждением** расплава (например, при выстреливании небольших его порций в жидкий азот). При этом прочность M повышается почти в 10 раз и, к тому же, в 12 раз увеличивается его коррозионная устойчивость (как и при остекловывании поверхности железа – см. раздел 7.4.5 «Коррозия»). Однако выше 200°C аморфная структура металла снова переходит в кристаллическую и эти свойства теряются.

Нарушению правильности решетки способствует и легирование стали, т.е. введение в нее других M (таких как ванадий, хром, марганец), которые делают сталь не только прочнее, но одновременно коррозионно устойчивее и пластичнее, т.к. **связывают** примеси стали в устойчивые соединения.

Очень высоки легирующие свойства f-M. Например, добавление их **смеси** [12] к плохо обрабатываемой хромоникелевой стали в количестве всего 0,03% увеличивает ее пластичность в десятки раз. Причем после последующей термообработки сталь становится **сверхтвердой** (идет на изготовление зубных протезов), а также устойчивой к **морозам**, поэтому рельсы для БАМа делали из такой стали.

Другой пример – сплав f-металла самария с кобальтом состава $SmCo_6$ – очень хороший материал для получения постоянных магнитов, которые при той же подъемной силе, что и железные, оказываются дешевле и в 16 раз легче. Это позволяет, в частности, создавать миниатюрные моторчики.

Выводы. Основные закономерности неорганической химии

Научной базой неорганической химии является Периодическая система, основанная на **Периодическом законе** Д.И. Менделеева. Его формулировка: свойства элементов, а **потому** и свойства образуемых ими простых и сложных веществ находятся в **периодической** зависимости от заряда ядра их атомов. Эта периодичность объясняется **повторяемостью** электронной конфигурации **валентного слоя** (ВС) элементов при **монотонном** росте заряда ядра (Z).

Графическим изображением Периодической системы является периодическая **таблица**. В таблице **номер периода** совпадает с числом электронных уровней атома, а также с количеством подуровней внешнего электронного уровня (например, на **третьем** уровне **три** подуровня: s , p и d), а потому отражает **валентные возможности** элементов. Так, водород не может быть более, чем одновалентным, а азот (как и другие Э 2-го периода) не более, чем **четырёхвалентным** и т.д.

С другой стороны, **номер группы** совпадает, как правило, с числом валентных электронов и, следовательно, со значением **высшей** степени окисления (ст.ок.) элемента. А также во многом определяет другие его ст.ок. В частности, значения ст.ок. p -Э в их соединениях отличаются **от высшей** и друг от друга на 2, т.к. при каждом последовательном возбуждении атома увеличивается на 2 число его неспаренных электронов [7]. Например, для хлора (VIIA подгруппа), имеющего конфигурацию $3s^23p^53d^0$, возможны следующие ст.ок.: -1, +1, +3, +5 и +7.

В периодах слева направо благодаря **росту** заряда ядра и (как следствие) **уменьшению** радиуса атома элемента, повышаются его потенциал ионизации и энергия сродства к электрону (e), а потому **растет** и электроотрицательность (ЭО).

В подгруппах А сверху вниз значения этих характеристик **снижаются** (несмотря на увеличение **Z**) из-за значительного **роста** атомного радиуса (вследствие все большего числа электронных уровней).

Как результат изменения указанных характеристик при движении по периодической таблице **слева направо и снизу вверх** (для главных подгрупп) наблюдается, как правило, следующее:

1). При образовании **простых веществ**

а). Способность элементов формировать **металлические** связи падает, а **ковалентные** – растет. А поскольку ковалентные связи **направлены** и **насыщаемы**, то структура простых веществ (в случае достаточно электроотрицательных Э) определяется числом неспаренных электронов в ВС атома. Поэтому водород и галогены (**один** неспаренный **e**) способны организовывать лишь **двухатомные** молекулы Э_2 , в которых координационное число (к.ч.) галогенов равно 1. Халькогены (т.е. элементы с **двумя** неспаренными электронами) могут образовать двухатомные молекулы (например, O_2), когда благодаря малому атомному радиусу π_{p-p} -перекрывание выгодно. А если π_{p-p} -связи из-за большого радиуса неэффективны, то (как, в частности, для серы) формируются **циклы** и **цепи** (соответственно S_8 и S_n , – в них к.ч.(S)=2). В случае углерода, атомы которого сравнительно легко переходят из состояния s^2p^2 в sp^3 , приобретая **четыре** неспаренных электрона, наблюдается особенно большое **разнообразие структур**. И координационная (алмаз, к.ч.=4), и слоистая (графит, к.ч.=3), и волокнистая (карбин, к.ч.=2), и даже молекулярная (C_2 , к.ч.=1). Элементы же, расположенные в таблице Менделеева левее и ниже углерода, образуют простые вещества лишь с **координационной** структурой (из-за неэффективности π_{p-p} -перекрывания, а также вследствие **роста** доли **ненаправленной**

и **ненасыщаемой** металлической связи). При этом возможные значения к.ч. меняются от 4 (как, например, в решетке кремния) до 12 (у свинца).

б). Подчеркнем, что для простых соединений с **координационной** решеткой по мере роста в ней доли ковалентности значения температур плавления (т. пл.) **повышаются** (например, от К к Сг и от Cs к Li). Для веществ, построенных из **молекул, волокон** или **слоев**, – вследствие роста доли ковалентности ХС **внутри** указанных структурных единиц уменьшается энергия дисперсионных взаимодействий **между** ними. Поэтому значения т. пл. **снижаются** (например, от I_2 к F_2).

в). Как правило, чем ближе структура вещества к **координационной** (а значит, меньше доля сравнительно слабых ММС в его решетке), тем **менее активно** вещество. Например, для сжигания алмаза нужна более высокая температура (на 200°C), чем в случае графита; а белый фосфор (состоящий из **молекул** P_4) в отличие от красного (**волокнистая** структура) самовоспламеняется на воздухе. Однако, красный фосфор гораздо более активен, чем азот (**молекулярная** решетка), а причина нарушения указанной выше закономерности является то, что в частицах N_2 **велика прочность** связи (как следствие ее тройной кратности).

2). При формировании **бинарных** соединений из-за роста ЭО элемента (стоящего в формуле на 2-ом месте) увеличивается его склонность перетягивать связывающую электронную пару к себе, заряжаясь отрицательно. Причем ХС в этих веществах будут тем **более ионными** (а значит, менее ковалентными), чем в **большей степени** элементы (образующие данное соединение) отличаются друг от друга по величине ЭО. И, как следствие,

а) для солей тем **больше** будет их **растворимость** в воде. (Например, $AgCl$ и HgS – малорастворимы, а $NaCl$ и Na_2S – хорошо!),

б) для соединений элементов с водородом при переходе от VIA подгруппы к VIIA **растет ионность** связи в молекуле, поэтому усиливаются кислотные свойства. (Так, $K_d(H_2O)=1,8 \cdot 10^{-16}$, а $K_d(HF)=6,6 \cdot 10^{-4}$.) Однако в подгруппах сверху вниз, несмотря на снижение ионности связей, кислотные свойства тоже увеличиваются ($K_d(HI)=10^{-11}$). Это объясняется уменьшением прочности связи Н–Э, а значит, ростом ее **поляризуемости** (т.е. способности становиться более **ионной** под действием полярных молекул воды).

3). **Основность** гидроксидов **снижается**, т.к. уменьшается ионность связи Э–О (во фрагменте Э–О–Н), и следовательно, увеличивается ее устойчивости к разрыву в воде с образованием ОН-анионов (например, от $Ba(OH)_2$ к $Be(OH)_2$). Напротив, **кислотные** свойства гидроксидов **усиливаются** из-за снижения прочности связи О–Н в результате перетягивания от нее электронной плотности на связь Э–О (поскольку растет электроотрицательность Э). Так, $NaOH$ – основание, а $ClOH$ (т.е. $HClO$) – кислота.

Электроотрицательность р-элементов середины таблицы Менделеева и многих d- и f-М **сравнима** с ЭО водорода, поэтому связи Э–О и О–Н, во-первых, **соизмеримы** по прочности (как следствие, такие гидроксиды являются **амфотерными**); а во-вторых, эти связи преимущественно **ковалентные**, а **не ионные** (потому данные гидроксиды **малорастворимы** в воде).

Отметим, что с повышением ст.ок. элемента растет значение его ЭО и потому связь О–Н становится более ионной. Как следствие, усиливаются кислотные свойства соответствующих гидроксидов (сравним: $K_d(HClO)=3,2 \cdot 10^{-8}$, а $K_d(HClO_4)=10^{-10}$); и, к тому же, растет их растворимость (например, $Mn(OH)_2$ – малорастворим, а $HMnO_4$ – хорошо).

4). **Восстановительные** свойства простых веществ, а также сложных соединений элемента (не в высшей его ст.ок.) **снижаются**, а **окислительные** свойства веществ (если элемент не в низшей ст.ок.) **растут**. Количественной характеристикой окислительной или восстановительной способности соединений в воде и в водных растворах может служить стандартный потенциал E^0 . Причем его значение **одновременно** характеризует как вещество, содержащее данный элемент в **окисленном** состоянии (и потому выступающее в качестве **окислителя**), так и соединение, выполняющее роль **восстановителя** (т.е. включающее этот Э в **восстановленном** виде). Примеры даны в таблице 6.

Таблица 6. Трактовка термодинамической активности частиц по величине E^0 .

ОВ пара частиц	E^0 , В	Частица, записанная в ОВ паре над чертой, Как окислитель	Частица, записанная в ОВ паре под чертой, как восстановитель
Cl_2/Cl^-	1,36	Сильный	слабый
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77	Средний	средний
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41	Слабый	сильный

Заключение

Далеко не полный перечень (сделанный нами ранее [7], [8] и в данном пособии) тех областей, в которых используются полученные химиками материалы, убеждает в правоте японского профессора Коцуо Саито.

Подчеркивая огромное значение химии в нашей жизни, он отметил: «Сегодня **химия** должна дать ответ и на главные вопросы практики:

как накормить быстро растущее человечество?

как его одеть и обуть?

как лечить его от болезней?

как преобразовать технику – сделать ее более эффективной и безвредной?

Всё это вопросы, которые стоят сегодня перед нами, и все они – **главные**».

Рекомендуемая литература.

1. Ахметов Н. С., Неорганическая химия : для 8 класса. – М.: Просвещение, 1984.
2. Ахметов Н. С., Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1988.
3. Книга для чтения по неорганической химии, часть I и II / сост. Крицман В.Т. – М.: Просвещение, 1984.
4. Кукушкин Ю. Н., «Химия вокруг нас». – М.: Высшая школа, 1992.
5. Николаев Л. А., Неорганическая химия: учебник для 9 класса средней школы. – М.: Просвещение, 1988.
6. Популярная библиотека химических элементов. Т. I, II. – М.: Наука, 1983.
7. Николаева Р. Б., Химия: учебное пособие для учащихся 8 класса. – Красноярск, СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
8. Николаева Р. Б., Химия: учебное пособие для учащихся 9 класса. Часть I. Термодинамика и кинетика. Растворы. Электрохимия. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
9. Николаева Р.Б. Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть I. Теоретические основы химии. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
10. Польский М. И., Усвоение атмосферного азота животными и растениями. – Горький, 1970.
11. Словарь химических терминов. – М.: Просвещение, 1971.
12. Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Неорганическая химия: учебное пособие в двух частях. Часть II. Химия элементов и их соединений. – Красноярск: СФУ, 2015. – Электронный вариант в научной библиотеке СФУ.
13. Турова Н. Я. Справочные таблицы по неорганической химии. – М.: Химия, 1977.
14. Учение о периодичности. История и современность / под ред. Д.Н. Трифонова. – М.: Наука, 1981.
15. Фигуровский Н. А., Открытие элементов и происхождение их названия. – М.: Наука, 1970.
16. Ходанов Ю. В. и др., Неорганическая химия : учебник для 9 класса средней школы. – М.: Просвещение, 1988.
17. Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы. – М.: Высшая школа, 1993.
18. Энциклопедический словарь / под ред. Введенского Б.А. – М.: Советская энциклопедия, 1963
19. Спицын В. И., Мартыненко Л. И., Неорганическая химия. – М.: МГУ, 1991
20. Петрянов И. В. Самое необыкновенное вещество в мире. – М.: Педагогика, 1981.
21. Третьяков Ю. Д., Тамм М. Е. Физико-химические основы неорганической химии. – М. АКАДЕМІА, 2004.

Содержание

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	3
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА	4
1.2. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ	5
1.3. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ	8
ГЛАВА 2. ВОДОРОД	12
2.1. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ВОДОРОДА	12
2.2. СХОДСТВО ВОДОРОДА С ДРУГИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ	12
2.3. ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДА	14
2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА. ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА	15
ГЛАВА 3. ГАЛОГЕНЫ.....	18
3.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ.....	18
3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ.....	19
3.3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Г_2	19
3.4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Г_2 . СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Г	20
ГЛАВА 4. ХАЛЬКОГЕНЫ.....	24
4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ.....	24
4.2. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ	25
4.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ	28
4.4. ВОДА И СЕРОВОДОРОД. СУЛЬФИДЫ.....	30
4.5. ПЕРХАЛЬКОГЕНИДЫ.....	31
4.6. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ.....	32
4.7. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД.....	35
ГЛАВА 5. АЗОТ И ФОСФОР.....	36
5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ	36
5.2. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА	37
5.3. АММИАК И СОЛИ АММОНИЯ.....	39
5.4. ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ АЗОТА. СОЛИ	42
5.5. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА.....	44
5.6. МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ.....	45
ГЛАВА 6. УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ.....	47
6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ. ПОЛУЧЕНИЕ.....	47
6.2. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ	47
6.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ	51
6.4. МЕТАН.....	52
6.5. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА.....	52
6.6. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ. СТЕКЛО. ЦЕМЕНТ.....	56
6.7. УГОЛЬ И СИЛИКАГЕЛЬ КАК СОРБЕНТЫ.....	57
ГЛАВА 7. МЕТАЛЛЫ	59
7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	59
7.2. s-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	60
7.3. p-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ.....	66
7.4. d-МЕТАЛЛЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ	73
7.5. СПЛАВЫ.....	82
ВЫВОДЫ. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.	87
СОДЕРЖАНИЕ.....	88

Раиса Борисовна Николаева, доцент кафедры неорганической химии

Печатается по решению редакционно-издательского совета СФУ

660041, Красноярск, пр. Свободный 79

© Сибирский
Федеральный
Университет