

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»

**В.Г. СВИРИДЕНКО, В.А. ШУМИЛИН,
А.В. ХАДАНОВИЧ,
Н.И. ДРОЗДОВА, Е.Л. ЗЫКОВА**

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

*для студентов 1 курса
специальности 1 – 310101 – «Биология (научно-педагогическая
деятельность)»*

Гомель 2007

УДК 546(075.8)

ББК 24.1 я 73

Н 526

Авторы: В.Г. Свириденко, В.А. Шумилин, Н.И. Дроздова,
А.В. Хаданович, Е.Л. Зыкова

Рецензенты:

А.В. Лысенкова, доцент, кандидат химических наук ;

кафедра общей и бионеорганической химии

Гомельского государственного медицинского университета;

Ю.А.Пролесковский, доцент, кандидат химических наук;

кафедра химии учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Неорганическая химия. Химия элементов: тексты лекций для
Н 526 студентов 1 курса специальности 1 – 310101 – «Биология (научно-педагогическая деятельность)» / В.Г. Свириденко [и др.]: Мин-во обр. РБ, УО «Гомельский гос. ун-т им. Ф.Скорины». – Гомель: ГГУ им.Ф.Скорины, 2007. – с.

ISBN

Тексты лекций составлены в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта и учебной программой курса неорганической химии.

УДК 546(075.8)

ББК 24.1 я 73

ISBN

© Коллектив авторов, 2007

© УО«ГГУ им. Ф.Скорины», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 3 |
| 1 Общая характеристика p – элементов VII группы | 5 |
| 2 Общая характеристика p – элементов VI группы | 16 |
| 3 Общая характеристика p – элементов V группы | 28 |
| 4 Фосфор. Элементы подгруппы мышьяка | 40 |
| 5 Общая характеристика p – элементов IV группы | 51 |
| 6 Общая характеристика p – элементов III группы | 62 |
| 7 Общая характеристика металлов. Особенности химических свойств s-элементов I и II групп | 76 |
| 8 Общая характеристика d – элементов I группы | 91 |
| 9 Общая характеристика d – элементов II группы | 102 |
| 10 Общая характеристика d – элементов IV-V групп | 114 |
| 11 Общая характеристика d – элементов VI группы | 132 |
| 12 Общая характеристика d – элементов VII группы | 144 |
| 13 Общая характеристика d – элементов VIII группы | 156 |
| 14 Общая характеристика элементов III группы побочной подгруппы (лантаноиды и актиноиды) | 170 |
| Литература | 181 |

ВВЕДЕНИЕ

Курс неорганической химии является теоретической основой современных химических и биологических наук. В настоящем тексте лекций представлены сведения о химических элементах по степени их важности и необходимости для специалистов, занимающихся изучением сложных биологических систем. Рассматриваются элементы согласно периодической системы Д.И.Менделеева. Первые восемнадцать элементов от водорода до аргона изучаются вдоль периода, что облегчает выявление особенностей, важных для биогенной характеристики. Элементы больших периодов объединены по подгруппам, т.к. окончательно не установлены корреляции между их характерными чертами и биохимической активностью. Их поведение связано с наличием незаполненных внутренних энергетических электронных состояний и изменением электронной конфигурации при взаимодействиях. Изучение химии отдельных элементов позволяет выяснить, какие свойства и особенности элементов определяют их способность выполнять те или иные функции в живом организме. Основой для рассмотрения таких свойств элементов должна служить периодическая система Д.И.Менделеева.

Лекция 1 Общая характеристика p-элементов VII группы периодической системы

1.1 Физиологическая активность элементов VII группы

1.2 Характеристика элементов и их соединений

1.3 Свойства простых веществ и соединений

1.1 Физиологическая активность элементов VII группы

Физиологическая активность хлора исключительно велика. Предельно допустимая безвредная концентрация газообразного хлора в воздухе 0,001 мг/л. вдыхание газа вызывает воспаление дыхательных путей, кашель и в дальнейшем отёк лёгких. Хлор является отравляющим веществом и применялся широко в этом качестве в первую мировую войну. Для ликвидации последствий отравления хлором рекомендуется вдыхание кислорода, покой и применение средств, стимулирующих сердечную деятельность.

Анион хлора Cl^- необходим для поддержания нормальной деятельности организма. В человеческом организме его содержится около 0,25%. Ионы хлора активно участвуют в биохимических превращениях: активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, влияют на электропроводность клеточных мембран. Человеку необходимо 5-10 г хлорида натрия ежедневно. Это количество балансирует солевой и водный обмены организма, регулирует осмотическое давление. Повышенное содержание хлорида натрия удерживает воду в тканях. Слишком большое количество соли безусловно вредно. Оно ведёт к развитию гипертонии и, как следствие, к интенсификации процессов склероза.

С давних времён известно действие брома, иода и их соединений на организм человека и животных. В больших дозах – это яды, а в малых – ле-

карства. Бром в чистом виде сильно раздражает слизистые оболочки, вызывает головокружение, кашель, удушье, а вдыхание его ведет к сильному поражению лёгких. На коже бром вызывает долго незаживающие ожог и язвы. При случайном попадании на кожу поражённое место промывают струёй воды и раствором аммиака. Ряд органических соединений брома – лакриматоры и входят в состав слезоточивых газов (например, бромацетон и бромбезилцианид $C_6H_5CH(CN)Br$). В медицине некоторые органические бромпроизводные используются как прекрасное снотворное. Из неорганических соединений брома наиболее употребителен бромид натрия – средство, успокаивающее нервную систему. Бром не уменьшает возбудимость нервной системы, а усиливает торможение. В этом и заключается эффект его лечебного действия. Злоупотреблять бромными препаратами опасно – накопление брома в организме вызывает отравление. Сейчас соединения брома применяются при лечении некоторых сердечно-сосудистых заболеваний, язвенной болезни, некоторых форм эпилепсии. Четырёхзамещённый бромид NBr_4 и ксероформ – трибромфенолят висмута $(Br_3C_6H_2O)_3Bi$ – прекрасные антисептики. Бромом модифицируют даже антибиотики. Так бромтетрациклин нашёл широкое применение в борьбе с инфекциями.

Иод, как и другие галогены, играет важную роль в нормальной деятельности организма. Однако его действие может вызывать как благоприятный эффект, так и неблагоприятные последствия. В организме человека иод содержится в надпочечниках и принимает активное участие в деятельности такого важного органа, как щитовидная железа. Гормон этой железы – тироксин (соединение иода) – определяет общий темп процессов жизнедеятельности и развития. При недостатке иода развивается заболевание – эндемический зоб. Оно чаще всего встречается в горных районах, где вода содержат недостаточное количество этого элемента. Введение небольших количества иода в пищу излечивает зоб. Иод (обычно 5%-ный спиртовой

раствор) используют для дезинфекции ран, а также для создания стерильности кожного покрова. Чтобы иодная настойка не выдыхалась, в неё добавляют KI.

При нарушении содержания иода в организме развивается базедова болезнь. Малые количества хлоридов, добавляемых в пищу, благоприятно действуют на больных атеросклерозом. Увеличение доз иода может, однако, привести к развитию простудных заболеваний, так как иод инактивирует витамин А. По имеющимся данным, иод влияет на синтез некоторых белков, жиров и тироксина. Организм человека сохраняет постоянной концентрацию иода в крови 10^{-5} – $10^{-6}\%$ (иодное зеркало крови). Однако наблюдаются сезонные колебания иода в кров: в период мая по июнь оно наибольшее, а с сентября по январь – уменьшается. Допускается довольно значительный приём внутрь солей иода. Концентрация его в крови может повыситься в 100 раз, но в течение суток приходит к норме. Большие дозы элементарного иода очень опасны: 2-3г являются смертельными. Пары иода так же ядовиты. Они вызывают сильное катаральное воспаление слизистой оболочки носа и глаз (иодный насморк). Содержание фтора в организме человека около $10^{-5}\%$ – в костной ткани, ногтях и зубах. В зубах в виде фторapatита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ содержится 0,01% фтора. При избытке фтора повышается хрупкость костей (флюороз). У рабочих электролизных цехов алюминиевых заводов со стажем работы более 10 лет заболеваемость флюорозом превышает 10%. Содержание хлора в организме человека около 0,15%. Массовая доля соляной кислоты в желудочном соке (рН 1-3) около 0,3%. Она необходима для перехода фермента пепсина в активную форму. Хлорид-анион участвует вместе с катионами калия и натрия в солевом обмене между клетками и межклеточными тканями. Суточная потребность в хлориде натрия – 5-10 г. Содержание брома в организме человека $10^{-5}\%$ – преимущественно в гипофизе. Бромид-анионы накапливаются в

мозге и действуют успокаивающе. В 1910 г. один из учеников И.П.Павлова, П.М.Никифоровский, установил в опытах на собаках, что бромиды не снижают возбудимость, а усиливают торможение. Больше половины содержащегося в человеке иода (всего $4 \cdot 10^{-5}\%$) находится в щитовидной железе – в составе гормонов тироксина и трийодтиронина. Токсические свойства свободных галогенов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Токсические свойства галогенов

| | F ₂ | Cl ₂ | Br ₂ | I ₂ |
|---|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | 0,2 | 1,0 | 0,5 | 1,0 |
| Раздражение глаз и носа, мг/м ³ | 30 | 6 | 13 | 1,5 |
| Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м ³ | 320 | 360 | 1200 | |
| | HF | HCl | HBr | HI |
| ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | 0,5 | 5,0 | 2,0 | |
| Раздражение глаз и носа, мг/м ³ | 25 | 30 | 26 | |
| Смерт. за 1 - 3 часа, мг/м ³ | 70 | 5000 | | |

1.2 Характеристика элементов и их соединений

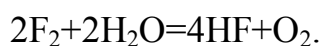
В таблице 1.2 подчеркнуты величины, выходящие из монотонного ряда свойств. Максимальным сродством к электрону обладает не фтор, а хлор, потому что из-за малого размера атома фтора у него сильнее, чем у хлора, межэлектронное отталкивание. Большая прочность молекулы Cl₂ по сравнению с F₂ объясняется участием свободных d-орбиталей в образовании связи в молекуле хлора. Аномально высокая температура кипения фтороводорода обусловлена вкладом водородных связей в межмолекулярное взаимодействие в HF.

Таблица 1.2 – Свойства атомов галогенов, молекулярных галогенов Э₂, галогенводородов НЭ

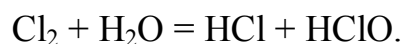
| Характеристики атома | F | Cl | Br | I |
|---|--------------|------------|-------|-------|
| Атомная масса, г/моль | 19,0 | 35,5 | 79,9 | 126,9 |
| Ковалентный радиус атома, 10 ⁻¹² м | 71 | 99 | 114 | 133 |
| Радиус аниона Э ⁻ , 10 ⁻¹² м (пм) | 133 | 181 | 196 | 220 |
| Сродство к электрону, кДж/моль | 328 | <u>349</u> | 325 | 295 |
| Энергия ионизации до Э ⁺ , кДж/моль | 1681 | 1251 | 1140 | 1008 |
| Молекулярные галогены Э ₂ | | | | |
| Температура плавления, °С | -223 | -101,4 | -7,2 | 113,6 |
| Температура кипения, °С | -188 | -34 | 58,2 | 184,5 |
| Межъядерное расстояние, 10 ⁻¹² м (пм) | 142 | 199 | 228 | 267 |
| Энтальпия диссоциации, кДж/моль | 151 | <u>243</u> | 199 | 151 |
| Галогенводороды НЭ | | | | |
| Температура кипения, °С | <u>-19,5</u> | -85,0 | -66,7 | -35,3 |
| Ст. энтальпия образования, кДж/моль | -271 | -92 | -36 | +27 |
| Энтальпия диссоциации, кДж/моль | 566 | 432 | 360 | 298 |
| Степень ионизации 0,1 М раствора | 0,09 | 0,93 | 0,94 | 0,95 |

1.3 Свойства простых веществ и соединений

Фтор – самый сильный окислитель из простых веществ. Он реагирует даже с некоторыми "инертными" газами: $\text{Xe} + 2\text{F}_2 = \text{XeF}_4$; $\Delta H = -252 \text{ кДж}$. Фтор отличается от остальных галогенов в реакции с водой. Фтор реагирует только как окислитель:



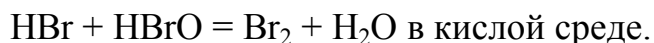
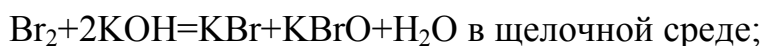
Остальные галогены при взаимодействии с водой диспропорционируют:



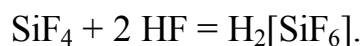
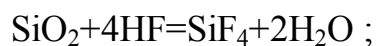
При взаимодействии галогенов с растворами щелочей состав продуктов реакции зависит от температуры: $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = 20^\circ\text{C} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$;



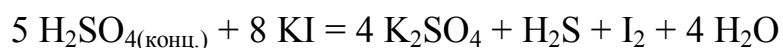
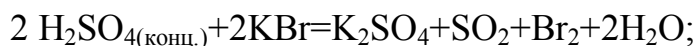
Реакция диспропорционирования галогенов обратима:



В отличие от всех остальных кислот, плавиковая HF растворяет стекло по реакциям:



Галогенводороды, кроме HF, проявляют восстановительные свойства, которые усиливаются от HCl к HI:

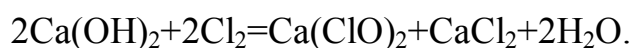


Кислородные соединения хлора представлены в таблице 1.3.

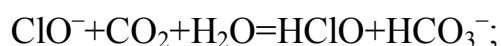
Таблица 1.3 – Кислородные кислоты хлора

| | | | | |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| Кислота | гипохлористая | хлористая | хлорноватая | хлорная |
| Соль | гипохлорит | хлорит | хлорат | перхлорат |
| Формула | HClO | HClO ₂ | HClO ₃ | HClO ₄ |
| Конст. дисс. K _a | 3,4·10 ⁻⁸ | 1,1·10 ⁻² | 10 | 10 ¹⁰ |
| Рост силы к-ты | ----->>> | | | |
| Рост силы ок-ля | <<<----- | | | |

Широко применяется хлорная известь CaCl(OCl) – для отбеливания, дегазации и дезинфекции, ее получение:



Отбеливающее действие гипохлоритов связано с образованием атомарного кислорода:



Выделяющийся атомарный кислород – сильный окислитель, обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы. Хлорат калия (бертолетова соль) $KClO_3$ используется в спичках (около 50% состава спичечной головки) и капсулях-воспламенителях. Главный компонент современных твердых ракетных топлив (65-75% от состава ТРТ) – перхлорат аммония NH_4ClO_4 . Перхлорат магния используется в сельском хозяйстве как дефолиант (хлопок).

Инсектицид ДДТ: 1,1,1-трихлор-2,2-бис-(4хлорфенил) этан ($p-C_6H_4)_2CHCCl_3$.

Наиболее эффективное средство против малярийных комаров, вшей и иксодовых (энцефалитных) клещей. В 1948 г. Пауль Мюллер получил за открытие ДДТ (1939 г.) Нобелевскую премию (физиология и медицина). В таблицах 1.4, 1.5 представлены хлорсодержащие вещества.

Таблица 1.4 – Накопление ДДТ в пищевых цепях (озеро Мичиган)

| | |
|--------------------------------|-------|
| Донный ил, мг/кг | 0,014 |
| Донные ракообразные, мг/кг | 0,41 |
| Рыбы, мг/кг | 3-6 |
| Чайки, питающиеся рыбой, мг/кг | 24 |

"Диоксин": 2,3,7,8-тетрахлордibenзодиоксин $LD_{50} = 0,022$ мг/кг для человека. Канцероген (саркома), тератоген. Примесь в дефолианте 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота)

Содержащие фтор и хлор боевые отравляющие вещества

В тропическом растении *Dichapetalum cymosum* (гифблаар) обнаружена калиевая соль монофторуксусной кислоты FC_2H_4COOK . Для человека $LD_{50} = 10$ мг/кг. Такой же ядовитостью обладает монофторэтанол $FC_2H_4CH_2OH$ – **диверсионный яд**, не отличающийся по запаху от этанола. Перспективными боевыми ОВ считались трехфтористый хлор и пятифтористая сера. Ос-

новную часть запасов современных военно-химических арсеналов составляют **нервно-паралитические ОВ**. Это фосфорорганические соединения общей формулы: $(R_1)(R_2)(X)P=O$; где Р – атом фосфора, R_1 и R_2 – органические радикалы, X – или галоген (Cl, F), или CN-группа, или нитрофенол. В 1937 г. синтезировано первое боевое ОВ этого ряда – диметиламид этилового эфира цианфосфорной кислоты или табун ($R_1 = (CH_3)_2N$; $R_2 = C_2HO$; $X = CN$), а в 1938 г. – изопропиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зарин, до сих пор имеющийся в арсеналах многих стран ($R_1 = CH_3$; $R_2 = i-C_3H_7$; $X = F$). В конце 1944 г. синтезирован пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой кислоты или зоман ($R_1 = CH_3$; $R_2 = (CH_3)_3C-CH(CH_3)O$; $X = F$). К концу второй мировой войны в Германии было накоплено 8770 т табуна, 1260 т зарина и 20 т зомана. В таблице 1.6 приведены смертельные дозы отравляющих веществ.

Таблица 1.5 – Хлорсодержащие (органические) соединения (экологические проблемы)

| Вещество | Влияние на здоровье* | | | | | | |
|-------------------------|----------------------|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Дихлорбензолы | X | | | X | X | X | |
| Гексахлорбензол | X | X | X | X | X | | |
| Хлортолуолы | X | X | | | | | |
| Хлороформ | | X | X | X | | X | |
| CCl_4 | | X | | X | X | X | X |
| Дихлорэтилен | X | X | | X | X | X | X |
| Тетрахлорэтилен | | X | | | X | X | X |
| Трихлорэтилен | X | X | | | X | X | |
| Полихлорбифенилы (ПХБ) | X | X | X | X | X | X | |
| Тетрахлордибензодиоксин | X | X | | X | X | X | |

Примечание – 1 – мутации; 2 – рак; 3 – врожденные дефекты; 4 – мертворожденные; 5 – нервные нарушения; 6 – заболевания печени; 7 – заболевания почек.

Таблица 1.6 – Влияние нервно-паралитических ОВ на человека

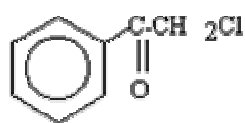
| Вещество | Смертельная доза при попадании на кожу, мг/кг массы тела для человека |
|----------|---|
| Табун | 60 |
| Зарин | 24 |
| Зоман | 1,4 |

Механизм отравляющего действия всех нервно-паралитических ОВ одинаков – они блокируют холинэстеразу – фермент, имеющий важнейшее значение в передаче нервных импульсов. До сих пор сохраняет свое военное значение давно известное **удушающее ОВ** – фосген COCl_2 поскольку он широко используется в мирной химической промышленности и его производство не запрещено международными соглашениями. Смертельная концентрация фосгена в воздухе – свыше 0,02 мг/л. Фосген образуется при взаимодействии хлора и оксида углерода (II) (угарного газа), которые тоже являются ядовитыми газами. Смертельная концентрация угарного газа в воздухе – свыше 6 мг/л, смертельная концентрация хлора – свыше 0,5 мг/л. Видно, что продукт реакции гораздо более ядовит, чем исходные вещества. Особая опасность фосгена в том, что человек, получивший смертельное отравление, несколько часов чувствует себя хорошо; затем быстро развивается острый отек легких и наступает смерть. В течение первой мировой войны было произведено 150000 т фосгена; около 80% погибших от отравляющих веществ за 1915-1918 гг. (до 80000 человек) были отравлены именно фосгеном. Во время первой мировой войны было широко использовано **кожно-нарывное ОВ** – иприт (первое применение 13 июля 1917 г. против англо-французских войск под г. Ипром в Бельгии). Его главное отличие от уже известных к тому времени ОВ – возможность смертельного отравления при попадании капель жидкости на кожу. Противогаз, таким образом, не спасал от иприта, и его даже называли "королем газов". За время первой мировой войны от иприта пострадало около 400 тыс человек. В

1917 году было синтезировано еще более мощное кожно-нарывное ОВ – люизит, названное по имени американского химика У.Ли Льюиса, впервые получившего это соединение. $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}$ Иприт (2,2'-дихлордиэтилсульфид). При попадании на кожу свыше 0,01 мг возникают волдыри; смертельная концентрация в воздухе 0,03 мг/л; смертельная доза через кожу – 50 мг/кг массы тела.

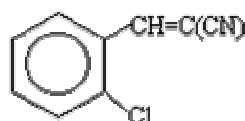
$\text{ClCH}=\text{CH}-\text{AsCl}_2$ Люизит (2-хлорвинилдихлорарсин). Волдыри на коже образуются при попадании свыше 0,1 мг; смертельная концентрация в воздухе 0,05 мг/л; смертельная доза через кожу – 20 мг/кг массы тел

Из **раздражающих ОВ** в настоящее время наиболее широко применяются **хлорацетофенон** (амер. CN, рос. "черемуха") и 2-хлорбензилиденмалонодинитрил (амер. CS), "Си-Эс". В отличие от хлорацетофенона, "Си-Эс" действует не только на глаза и нос, но вызывает сильное жжение кожи.



Хлорацетофенон

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе
0,0005 мг/л



2-хлорбензилиденмалонодинитрил

Минимальная раздражающая концентрация в воздухе
0,001 мг/л

В начале 60-х годов появились сообщения об идее американца Генри Словитера, предлагавшего создать насыщенные кислородом воздуха эмульсии перфторуглеродов в качестве дыхательной среды и возможных кровезаменителей. В 1966 г. Лиленд Кларк поместила мышь – как рыбу – в аквариум, наполненный перфторэмульсией. В конце семидесятых по "специальным каналам" правительство СССР получило сообщение о проводимых в США и Японии работах по созданию кровезаменителей на основе

перфторуглеродных эмульсий. Сообщение взволновало. Стало очевидным стратегическое значение этих исследований. Работы были поручены Институту биофизики АН СССР (Пушино). Основную работу выполняли Феликс Федорович Белоярцев, Евгений Ильич Маевский, Бахрам Исламович Исламов и Сергей Иванович Воробьев. После двух тысяч экспериментов на животных 26 февраля 1984 года Фармкомитет СССР дал разрешение на проведение 1-й фазы клинических испытаний. 15 марта 1985 года было дано разрешение "на проведение 2-й фазы клинических испытаний препарата перфторан в качестве кровезаменителя с функцией переноса кислорода...". Средний размер частиц эмульсии в перфторане около 0,1 микрона. Размер эритроцита – 7 микрон. Это соотношение обусловило все успехи. Для операций по пересадке почки берут у "доноров" – погибших в катастрофах людей. Жизнеспособность таких почек сохранить очень трудно. Существует специальная служба – хирурги, вылетающие к месту катастрофы за "материалом". Обычно почку промывают – перфузируют физиологическим раствором с разными добавками, охлаждают и в сосуде Дьюара везут в клинику, где уже подготовлен к операции "реципиент". Почку пересаживают. Это сложная операция. И очень часто – почти в половине случаев – пересаженная почка "не работает": жизнеспособность ее недостаточна. Эту неработающую почку удаляют, а пациенту почти не остается надежды на новую операцию. Когда же почку донора перфузировали перфтораном, успех стал почти стопроцентным. Введение перфторана спасло многих солдат в госпиталях Афганистана. Он был не только кровезаменителем, но и оказался неожиданно эффективным средством против "жировой эмболии" – внезапной закупорки крупных кровеносных сосудов капельками жира, попадающими туда из костного мозга. Жировая эмболия – наиболее частая причина смерти при ранениях на войне. То, что перфторан "пробивает", предупреждает заторы в кровообращении, самое важное достоинство пре-

парата. Весной 1985 года работы по производству и испытаниям перфторана были выдвинуты на соискание Государственной премии СССР. Однако в результате спровоцированной ведомственными и личными амбициями клеветнической кампании лаборатория в ИБФ была разгромлена. В декабре 1985 г. Ф.Ф.Белоярцев покончил с собой, директор ИБФ Г.Р.Иваницкий подал заявление об уходе. Удивительным образом перфторан все еще не устарел и по ряду свойств не уступает лучшим зарубежным препаратам. Когда представители фирм США или Франции бывают в Пущине, им показывают почти все, но в некоторые помещения не пускают – "коммерческая тайна, господа!" В Пущине проходят регулярные конференции по применению перфторуглеродов в биологии и медицине. Труды этих конференций можно рекомендовать тем, кто захочет узнать больше обо всем этом.

Лекция 2 Общая характеристика р-элементов VI группы

2.1 Характеристика кислорода. Его химические свойства

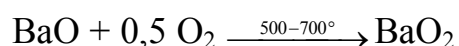
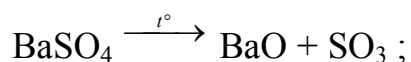
2.2 Свойства простых веществ и соединений серы

2.3 Свойства простых веществ и соединений подгруппы селена

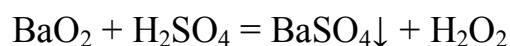
2.1 Характеристика кислорода. Его химические свойства

Согласно общепринятым сейчас данным, кислород открыт в 1774 г. Дж. Пристли и независимо К.Шееле. История открытия кислорода – хороший пример влияния парадигм на развитие науки. По-видимому, на самом деле кислород был открыт гораздо раньше официальной даты. В 1620 г. любой желающий мог прокатиться по Темзе (в Темзе) на подводной лодке конструкции Корнелиуса ван Дреббеля. Лодка двигалась под водой благодаря усилиям дюжины гребцов. По свидетельствам многочисленных очевидцев, изобретатель подводной лодки успешно решил проблему дыхания, "осве-

жая" воздух в ней химическим способом. Роберт Бойль писал в 1661 г.: "... Кроме механической конструкции лодки, у изобретателя имелся химический раствор (liquor), который он считал главным секретом подводного плавания. И когда время от времени он убеждался в том, что пригодная для дыхания часть воздуха уже израсходована и затрудняла дыхание находящихся в лодке людей, он мог, раскупорив наполненный этим раствором сосуд, быстро восполнить воздух таким содержанием жизненных частей, которые сделали бы его вновь пригодным для дыхания на достаточно длительное время". Здоровый человек в спокойном состоянии за сутки прокачивает через свои легкие около 7200 л воздуха, забирая безвозвратно 720 л кислорода. В закрытом помещении объемом 6 м³ человек может продержаться без вентиляции до 12 часов, а при физической работе 3-4 часа. Основная причина затруднения дыхания – не недостаток кислорода, а накопление углекислого газа с 0,3 до 2,5%. Интересно, из чего мог получать кислород Дреббель? Не исключен вариант "бариевого" цикла (получение кислорода по методу Брина):



Секретный раствор Дреббеля мог быть раствором пероксида водорода:

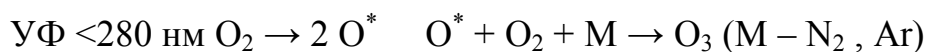


Атом О имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, в которой находятся два неспаренных электрона. Иначе говоря, этот атом – бирадикал, а радикальные частицы – одни из самых активных. Действительно, кислород реагирует со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. Он предопределяет форму существования всех остальных элементов. В свободном состоянии кислород – двухатомный парамагнитный газ. Его парамагнетизм обусловлен тем, что при образовании связей между двумя атомами у каждого из них остаётся неспаренным один электрон. Кислород –

электропроницательный элемент и по величине электропроницательности уступает только фтору. В подавляющем большинстве случаев ему приписывают степень окисления -2 , хотя известны для него и другие степени окисления: $-1, 0, +1, +2, +4$. Например, $H_2\overset{-1}{O}_2, O_2\overset{+1}{F}_2, \overset{+2}{OF}_2, O_3 \leftrightarrow [OO_2]^{\overset{+4}{}}$.

В ионных соединениях кислород может существовать в виде иона OH^- . Однако известны и соединения с ковалентными связями, в состав которых входит кислород, например Al_2O_3 . Кислород обладает высокой активностью, особенно при нагревании и в присутствии катализаторов. Как правило, он является окислителем и лишь при взаимодействии со фтором проявляет восстановительные способности. Высокой активностью и электроотрицательностью объясняется особая роль кислорода в биологических системах. Существование организмов зависит от содержания кислорода в атмосфере и чистоты окружающей среды, но он активно участвует и в процессах, совершающихся в неживой природе. Такая всеобъемлющая активность определяется особыми качествами его атомов и молекул.

Молекула кислорода *парамагнитна* (практически – бирадикал), поэтому высока ее активность. Органические вещества на воздухе окисляются через стадию образования пероксидов. Кислород плавится при $54,8\text{ K}$, кипит при $90,2\text{ K}$. Аллотропная модификация элемента кислорода – вещество озон O_3 . Чрезвычайно важна биологическая *озоновая защита* Земли. На высоте $20-25\text{ км}$ устанавливается равновесие:



В 1974 г обнаружено, что атомарный хлор, который образуется из фреонов на высоте больше 25 км , катализирует распад озона, как бы заменяя "озоновый" ультрафиолет. Этот УФ способен вызывать рак кожи (в США в год до 600 тыс. случаев). Запрет на фреоны в аэрозольных баллонах дейст-

вует в США с 1978 г. С 1990 г. в список запрещенных веществ (в 92 странах) включены CH_3CCl_3 , CCl_4 , хлорбромуглеводороды – их производство сворачивается к 2000 г.

Горение водорода в кислороде

Реакция очень сложная, поэтому до начала практического применения потребовалось длительное изучение. 21 июля 1969 г. первый землянин – Н.Армстронг прошелся по Луне. Ракета-носитель "Сатурн-5" (конструктор – Вернер фон Браун) состоит из трех ступеней. В первой керосин и кислород, во второй и третьей – жидкие водород и кислород. Всего 468 т жидких O_2 и H_2 . Произведено 13 успешных запусков. С апреля 1981 г. в США осуществляет полеты "Спейс шаттл": 713 т жидких O_2 и H_2 , а также два твердотопливных ускорителя по 590 т (суммарная масса твердого топлива 987 т). Первые 40 км подъем на ТТУ, от 40 до 113 км работают двигатели на водороде и кислороде. 15 мая 1987 г. первый старт "Энергии", 15 ноября 1988 г. первый и единственный полет "Бурана". Стартовая масса 2400 т., масса топлива (керосина в боковых отсеках, жидких O_2 и H_2) 2000 т. Мощность двигателей 125000 МВт, полезный груз 105 т.

Не всегда горение было управляемым и удачным. В 1936 г. был построен самый большой в мире водородный дирижабль LZ-129 "Гинденбург". Объем 200000 м³, длина около 250 м, диаметр 41,2 м. Скорость 135 км/час благодаря 4 двигателям по 1100 л.с., полезная нагрузка 88 т. Дирижабль совершил 37 рейсов через Атлантику и перевез более 3 тыс. пассажиров. 6 мая 1937 г. при причаливании в США дирижабль взорвался и сгорел. Одна из возможных причин – диверсия. 28 января 1986 г. на 74-й секунде полета взорвался "Челленджер" с семью космонавтами – 25-й рейс системы "Шаттл". Причина – дефект ТТУ.

Топливные элементы

Технически важный вариант этой реакции горения – разделение процесса на два: электроокисление водорода (анод): $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = 4\text{H}_2\text{O}$ электровосстановление кислорода (катод): $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

Система, в которой осуществляется такое "горение" – топливный элемент. КПД гораздо выше, чем у тепловых электростанций, поскольку отсутствует специальная стадия генерации теплоты. Максимальный КПД = $\Delta G/\Delta H$; для горения водорода получается 94%. Эффект известен с 1839 г., но первые практически работающие ТЭ реализованы в конце XX века в космосе ("Джемини", "Аполлон", "Шаттл" – США, "Буран" – СССР). Раздельное "горение" протекает и в живом организме. Атомы водорода, отщепленные от субстратов дегидрогеназами, в митохондриях передают свои электроны кислороду, восстанавливая его до воды: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Вредный побочный процесс – неполное окисление до пероксида водорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$

2.2 Свойства простых веществ и их соединений серы

В таблице 2.1 представлены физические свойства элементов VI группы.

Таблица 2.1 – Свойства простых веществ

| | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Радиус атома, пм |
|----------------------|---------------------------|-------------------------|------------------|
| O₂ | -219 | -183 | 45 |
| S | 113 | 444,6 | 81 |
| Se | 221 | 688 | 92 |
| Te | 450 | 1390 | 111 |

В атмосфере сероводорода серебро чернеет из-за реакции образования Ag_2S ($\text{IP} = 2 \cdot 10^{-50}$). При взаимодействии простых веществ (серы и ртути)

легко образуется сульфид ртути HgS ($\text{IP} = 1,6 \cdot 10^{-52}$), поэтому пролитую ртуть, особенно попавшие в щели мелкие капли, нужно посыпать растертой серой. Очевидно, что реакция: $2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2$ противоречит "ряду активности" или, правильнее, ряду стандартных электрохимических потенциалов. Ведь потенциал серебра в реакции: $\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$ равен +0,80 В, серебро стоит правее водорода и не может выделять его из растворов кислот. Но... это справедливо для растворов с концентрацией $[\text{Ag}^+]$ 1 М. В нашем случае нужно пользоваться уравнением Нернста в виде:

$$E = E^0 + 0,058 \lg [\text{Ag}^+]$$

Реакция растворения металла идет, если $E < 0$.

При $\text{IP} = 2 \cdot 10^{-50}$ $[\text{Ag}^+] = 10^{-25}$. Тогда $E = 0,8 - 0,058 \cdot 25 = 0,8 - 1,45 = -0,65$ В

В результате получается, что очень слабая кислота H_2S ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$) растворяет благородный металл. Сера растворима в щелочах (диспропорционирование, как у галогенов): $3 \text{S} + 6 \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{Na}_2\text{S} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Способность серы образовывать цепочки (S_8 в ромбической и моноклинной сере) сохраняется и в соединениях с водородом: H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 . Выделены персульфиды водорода (сульфаны) до H_2S_{23} . Поэтому сера растворяется в насыщенных растворах сульфидов: $\text{Na}_2\text{S} + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2$. Сера также растворяется в хлориде S_2Cl_2 с образованием цепочек до $\text{S}_{100}\text{Cl}_2$. Сероводород и сульфиды - сильные восстановители.

Круговорот серы в природе

В природе сера существует в виде соединений, в которых она проявляет степени окисления -2, 0, +4, +6. Важнейшее значение во взаимных превращениях соединений серы имеют простейшие микроорганизмы (бактерии и археи), лишенные ядра. Их называют прокариотами (prokaryota). Это древнейшие живые объекты, которые появились на Земле более 2,5 млрд. лет назад. Более сложные организмы с ядром - эукариоты (eukaryota) появились примерно 1,4 млрд лет назад. Во многих растениях сера ассимилирует

ется в виде сульфат-иона SO_4^{2-} и восстанавливается далее до сульфидных и дисульфидных групп в аминокислотах цистине, цистеине, метионине. Но некоторые анаэробные бактерии используют сульфаты фактически в качестве альтернативы кислороду, получая в процессе восстановления их до сульфидов S^{2-} энергию и синтезируя АТФ. Полная цепочка восстановления выглядит так:



В простейшем случае в роли кислорода выступает молекулярная сера, окисляемая до сероводорода (аналог воды). Существуют также анаэробные фототрофные бактерии, которые используют "серный аналог" фотосинтеза, получая из сероводорода серу. Обычно эти бактерии окрашены. Полная окислительная цепочка:



Кислородные кислоты серы представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Кислородные кислоты серы

| Кислота | Соль | Формула | Степени окисл. серы |
|-------------|-------------|----------------------------------|---------------------|
| Тиосерная | Тиосульфаты | $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | +6, -2 |
| Тритионовая | Тритионаты | $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ | +6, -2 |
| Сернистая | Сульфиты | H_2SO_3 | +4 |
| Серная | Сульфаты | H_2SO_4 | +6 |

Тиосульфат получается при кипячении серы в растворе сульфита:
 $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В противогазах времени первой мировой войны раствор тиосульфата использовался как "антихлор" благодаря сильному восстановительному действию: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 4 \text{Cl}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 8 \text{HCl}$. С менее

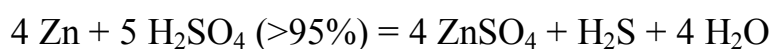
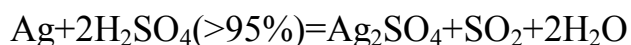
сильным окислителем иодом количественно идет реакция образования тетраиодата: $2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2 \text{NaI}$

Тиосерная кислота неустойчива и диспропорционирует (вспомним задачу практикума по химической кинетике): $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Сернистый газ SO_2 и соли сернистой кислоты проявляют свойства окислителя и восстановителя: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$

Возможно и диспропорционирование: $4 \text{Na}_2\text{SO}_3 = 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$

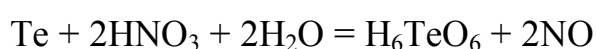
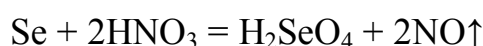
Серная кислота - важнейший промышленный продукт. Концентрированная - сильный окислитель:



Максимум температуры кипения серной кислоты равен 338°C , при этом ее состав соответствует 98,3% H_2SO_4 и 1,7% воды. В серной кислоте хорошо растворим серный ангидрид SO_3 ; полученные растворы называют олеумом. Из олеума удается выделить *пиросерные кислоты* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. При электролизе растворов серной кислоты с высокими плотностями тока получается пероксосерная кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (соли - персульфаты), в ней есть пероксидный мостик.

2.3 Свойства простых веществ и соединений подгруппы селена

Селен с водой и разбавленными кислотами не реагирует, но медленно растворяется в щелочи и хорошо в концентрированной азотной кислоте и «царской водке». Теллур в горячей воде окисляется $\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$, а при действии концентрированной HNO_3 на Se и Te продукты получаются различные:

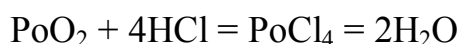


При нагревании на воздухе селен и теллур образуют соответственно SeO_2 и TeO_2 – твёрдые, возгоняющиеся при нагревании вещества. В отли-

чие от SO_2 они служат окислителями, легко восстанавливаясь до свободных Te и Se . Оксид TeO_2 в воде трудно растворим, но растворяется в кислотах и щелочах и, таким образом, амфотерен. В воде SeO_2 легко растворим и образует селенистую кислоту H_2SeO_3 , проявляющую окислительные свойства, однако при действии сильных окислителей селенистая кислота переходит в селеновую. Она напоминает по свойствам серную кислоту, но является более сильным окислителем. В отличие от селеновой кислоты, теллуровая кислота H_6TeO_6 является кислотой шестиосновной, в воде труднорастворима и представляет собой слабую кислоту. Селен и теллур образуют H_2Se и H_2Te , легко разлагающиеся эндотермические соединения, растворение которых в воде приводит к образованию более сильных кислот, чем сероводородная. Оба соединения – сильные восстановители. Достаточно хорошо изучены многочисленные соединения полония от простого оксида PoO_2 до сложных комплексных соединений. При нагревании полоний образует твердый, легко возгоняющийся оксид PoO_2 . Он может быть окислителем, восстанавливаясь до Po , а при растворении в воде даёт основание



С галогенводородными кислотами даёт соль



С кислотами, особенно окисляющими, полоний реагирует как типичный металл



Соединение полония с водородом H_2Po неустойчиво. В отличие от теллура полоний способен входить в состав значительного числа комплексных анионов типа $[\text{PoI}_6]^{2-}$. Селен и теллур образуют аналогичные кислоты, причем селеновая H_2SeO_4 и теллуровая H_2TeO_4 кислоты являются сильными окислителями. Селеновая кислота гораздо сильнее теллуровой.

Серную кислоту из-за широкого применения называют "хлебом химической промышленности". Широко используется сульфат кальция в виде полуводного алебастра $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ для получения гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Квасцы $\text{K}[\text{Al}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ применяются для дубления кожи и при крашении тканей. Сульфат натрия используется в производстве стекла и бумаги. Тиосульфат натрия - растворитель галогенидов серебра в фотографии ("фиксаж"). Гидросульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ используется в производстве целлюлозы. В производстве синтетических моющих средств (сульфохлорирование углеводородов) используют смесь сернистого газа и хлора. На основе сульфидов стронция и бария готовят светящиеся краски. Сульфиды, селениды и теллуриды (кадмия, свинца) - перспективные полупроводники. Теллуриды висмута и сурьмы (Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3) применяются в качестве термопар в термогенераторах. Основное применение элементарной серы - вулканизация каучуков. Селен используется в активных фотоэлементах и в качестве светочувствительного материала в фотокопировальной технике (лазерные принтеры и ксероксы).

Содержание в живом организме и биологическое действие

Известно, что спектральная чувствительность человеческого глаза и селенового фотоэлемента совпадают. В сетчатке человеческого глаза селена около 7 мкг, а в глазе орла 780 мкг. В опытах на кроликах была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах. Сера входит в состав важнейших антибиотиков - пенициллинов в структуре аминопенициллановой кислоты. Официально пенициллин открыл в 1928 г. Александер Флеминг (1881-1955), Нобелевская премия 1945 г. Но... В 70-х годах XIX века целебное действие зеленой плесени описали Вячеслав Авксентьевич Манассеин (1841-1901) и Алексей Герасимович Полотебнов (1838-1907 или 1908). "Мы можем назвать прежде всего эмпирическое знание - повязки с сыром рокфор, использовавшиеся в средние

века, но по этому поводу можно констатировать и нечто еще более удивительное. Эрнст Дюшен, студент военномедицинского училища в Лионе, представил 17 декабря 1897 г. диссертацию под названием: "Содействие исследованию жизненного соперничества микроорганизмов - антагонизм между плесенями и микробами". В этой работе можно найти опыты, показывающие действие на бактерий "пенициллум глаукум". Однако и эта диссертация прошла незамеченной".

В таблицах 2.3, 2.4 приведены токсические свойства элементов и их соединений VI группы.

Таблица 2.3 – Токсические свойства элементов VI группы и их соединений

| Элемент | ПДК (пыль 8 часов в сутки), мг/м ³ |
|---------|---|
| S | 2,0 |
| Se | 2,0 |
| Te | 0,01 |

Таблица 2.4 – Токсические свойства элементов VI группы

| Наименование веществ | ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | Раздражение глаз и носа, мг/м ³ | Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м ³ |
|----------------------|--|--|---|
| H ₂ S | 10 | 4 | 800 |
| H ₂ Se | 0,1 | <0,1 | 20 |
| SO ₂ | 10 | 20-50 | 5000 |
| SeO ₂ | 0,1 | – | – |
| TeO ₂ | 0,0005 | – | – |

Причина токсического действия сернистого газа - повреждение биомембран. С сернистой кислотой реагируют гидропероксидные производные жирных кислот, образующиеся из фосфолипидов под действием ли-

поксигеназы. При этом получают радикалы, выделяющие при распаде альдегиды: $\text{HR}_1\text{R}_2\text{C-O-OH} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HR}_1\text{R}_2\text{C-O}\cdot + \text{HSO}_3\cdot + \text{OH}^-$

Сернистый газ в атмосфере

Природный выброс сернистого газа составлял в 1990 г. 20 млн т в год, а антропогенный - 150 млн. т.. Максимум загрязнения приходился в Европе на 1973-1974 гг.; тогда рН дождя в Шотландии составлял 2,4, на западном берегу Норвегии 2,7. Электростанция мощностью 1 млн. кВт тратит в год 3 млн т. каменного угля, при этом в атмосферу выбрасывается до 100000 т сернистого газа. В присутствии сернистого газа озоновый слой становится источником серноокислотного загрязнения атмосферы и осадков:

$\text{O}_3 - \lambda > 310 \text{ нм} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} (^3\text{P})$ основное состояние атомарного кислорода
 $\text{O}_3 - \lambda < 310 \text{ нм} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} (^1\text{D})$ возбужденное (синглетное) состояние атомарного кислорода
 $\text{O}_3 + \text{SO}_2 = \text{SO}_3 + \text{O}_2$;



5-9 декабря 1952 г. концентрация сернистого газа в Лондоне превысила обычную (0,4 мг/м³) в 5 раз и достигла 2 мг/м³. Кстати, среднесуточная ПДК в России 0,05 мг/м³. В результате среднесуточное число смертей в сутки возросло в Лондоне в 5 раз, всего от **смога** (от англ. smoke - дым и fog - туман) в начале декабря скончались около 4000 человек.

Сероуглерод:

ПДК 1 мг/м³

Порог восприятия 0,04 мг/м³

Головная боль 1000 мг/м³

Смертельно свыше 10 г/м³

Лекция 3 Общая характеристика p-элементов V группы

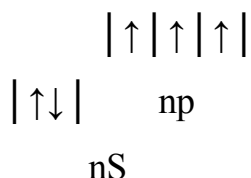
3.1 Характеристика p-элементов V группы

3.2 Азот и химические свойства азота

3.3 Важнейшие соединения азота

3.1 Характеристика p-элементов V группы

К элементам главной подгруппы V группы относятся: N, P, As, Sb, Bi. Электронная формула внешнего валентного уровня: nS^2np^3 , то есть имеют 5 валентных электронов, из них 3 неспаренных, а 2 спаренных:



Предвнешняя электронная оболочка азота имеет 2 электрона, фосфора – 8, а мышьяка, сурьмы, висмута – по 18, поэтому мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка.

В подгруппе свойства атомов элементов периодически изменяются. От азота к висмуту радиус атома увеличивается. Энергия ионизации уменьшается, поэтому восстановительные и металлические свойства сверху вниз увеличиваются. Относительная электроотрицательность атомов сверху вниз в подгруппе уменьшается.

Азот и фосфор – типичные неметаллы. У мышьяка уже заметны металлические свойства, но это всё же неметалл. У сурьмы металлические и неметаллические свойства выражены примерно одинаково, а висмут – это уже типичный металл (неметаллическая модификация отсутствует).

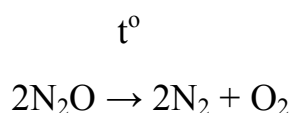
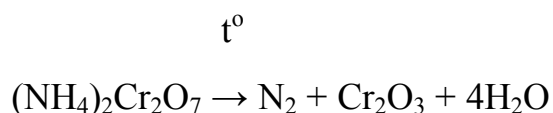
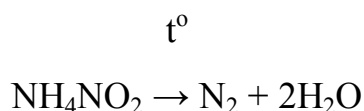
Имея 5 валентных электронов, атомы в своих соединениях могут проявлять степени окисления от минимальной (-3) до максимальной (+5). Так,

для азота характерны все степени окисления от -3 до $+5$, для фосфора самая характерная степень окисления равна $+5$, а для висмута равна $+3$.

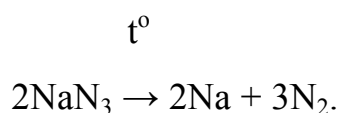
Содержание азота в природе (включая атмосферу и гидросферу) составляет $0,04\%$ (масс). Основная масса азота находится в составе атмосферы ($78,2\%$ по объёму). Из минералов промышленное значение имеют чилийская селитра NaNO_3 и индийская селитра KNO_3 .

3.2 Азот и химические свойства азота

В промышленности азот получают из жидкого воздуха в результате его перегонки. В лабораториях обычно используется азот, доставляемый с производства в стальных баллонах под повышенным давлением или жидкий азот в сосудах Дьюара. Можно получать азот разложением некоторых его соединений:



Особо чистый азот получают термическим разложением азидов натрия:

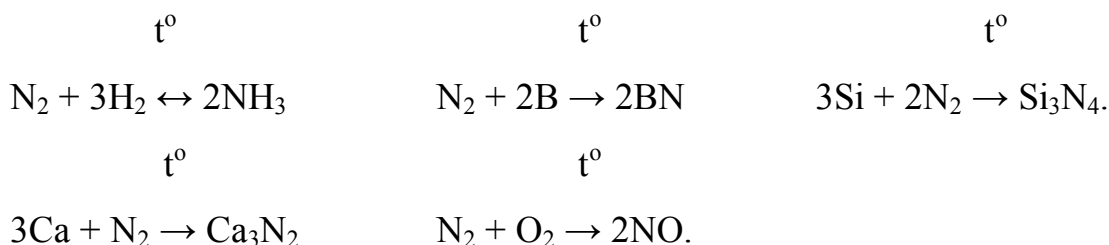


Известно много других реакций, в которых выделяется азот.

Азот – газ без цвета, без вкуса и запаха, плохо растворяется в воде (1 л H_2O при 0° растворяет 24 мл N_2) и других растворителях, молекула двухатомна, в молекуле N_2 прочная тройная связь.

Молекула N_2 является единственной среди молекул Δ_2 элементов второго периода, где связь тройная и это самая прочная из молекул этого типа.

В обычных условиях азот непосредственно взаимодействует лишь с литием с образованием Li_3N . При нагревании (то есть активации молекул N_2) или воздействии электрического разряда вступает в реакцию со многими веществами, обычно выступает как окислитель (азот по электроотрицательности на 3 месте после кислорода и фтора) и лишь при взаимодействии со фтором и кислородом – как восстановитель.



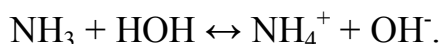
3.3 Важнейшие соединения азота

Аммиак – NH_3 .

Это - бесцветный газ с резким удушающим запахом. Молекула NH_3 имеет форму тригональной пирамиды. Атом азота в молекуле NH_3 находится в состоянии Sp^3 -гибридизации. Неподделенная пара электронов азота отчетливо ориентирована в пространстве, поэтому молекула NH_3 – резко выраженный донор электронной пары и обладает высокой полярностью.

Полярность связи N-H обуславливает наличие водородной связи между молекулами NH_3 . Поэтому температура плавления ($-77,75^\circ C$) и кипения ($-33,42^\circ C$) аммиака довольно высока, что не соответствует его малой молекулярной массе. Аммиак очень хорошо растворяется в воде, с повышением температуры растворимость падает (при $20^\circ C$ в одном объеме H_2O растворяется около 700 объемов NH_3). Хорошая растворимость в воде объясняется образованием водородной связи между NH_3 и H_2O . Так как NH_3 – луч-

ший акцептор протона, чем H_2O (то есть более сильное основание), то в водном растворе происходит ионизация:



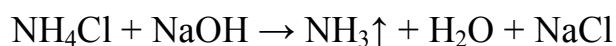
Появление ионов OH^- создает слабощелочную среду раствора.

В промышленности аммиак получают синтезом из простых веществ:

N_2 (г) + 3H_2 (г) \leftrightarrow 2NH_3 (г). Реакцию проводят при высоком давлении (100-1000 атм.) и $t^\circ = 400-500^\circ\text{C}$. Для ускорения процесса применяют катализатор.

В лаборатории аммиак получают по реакции:

t°



В химическом отношении NH_3 довольно активен, вступает во взаимодействие со многими веществами.

Характерные реакции аммиака:

- а) реакции присоединения;
- б) реакции замещения;
- в) реакции окисления.

Реакции присоединения:

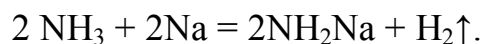
NH_3 , являясь донором электронной пары, взаимодействует по донорно-акцепторному механизму с электроноакцепторами, например, ионом H^+ , то есть вступает в реакцию присоединения: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Таким образом, NH_3 может реагировать с кислотами, проявляя основные свойства (по Бренстеду). Реагируя с кислотами, H_3N нейтрализует их, образуя соли аммония: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

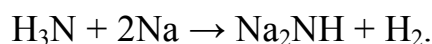
Реакции замещения:

Атомы водорода в аммиаке могут замещаться на металлы.

Если замещен один атом водорода, то образуются амиды:



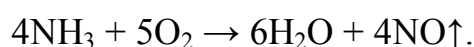
Если замещены два атома водорода, то образуются имиды:



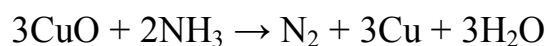
Реакции окисления:

NH_3 проявляет только восстановительные свойства, так как степень окисления азота равна (-3). При нагревании NH_3 проявляет восстановительные свойства, окисляясь обычно до азота: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

В присутствии катализатора:



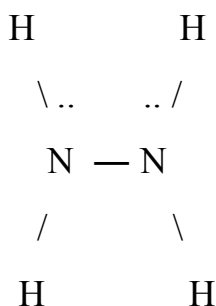
Аммиак энергично восстанавливает некоторые металлы из оксидов:



Аммиак взаимодействует с хлором:



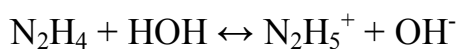
Гидразин (диамид) – N_2H_4 или $\text{NH}_2\text{-NH}_2$.



Степень окисления азота в гидразине равна (-2).

Гидразин – бесцветная жидкость ($t_{\text{кип.}} = 113,5^\circ\text{C}$). Молекулы гидразина соединены водородной связью.

С водой и спиртом смешивается в любых соотношениях. Водные растворы гидразина показывают слабощелочную среду:



Гидразин получается при осторожном окислении аммиака гипохлоритом:



В молекуле гидразина имеются две неподеленные пары электронов, которые с кислотами обуславливают такие же свойства, как у NH_3 :

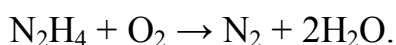
а) реакции присоединения с кислотами дают соли:



б) реакции окисления: гидразин – сильный восстановитель:



На воздухе горит с большим выделением теплоты:

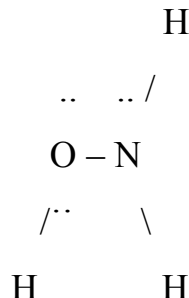


Окислительные свойства у гидразина практически отсутствуют.

в) реакции замещения: $2\text{Na} + 2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{NaN}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\uparrow$.

Гидразин и все его производные сильно ядовиты.

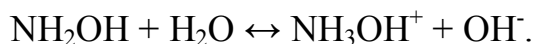
Гидроксиламин NH_2OH по составу и структуре занимает промежуточное положение между H_2O_2 и гидразином. С.О. азота = -1.



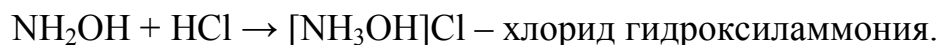
Гидроксиламин получают восстановлением раствора HNO_3 атомарным водородом в процессе электролиза:



Гидроксиламин – это белое кристаллическое вещество ($t_{\text{плавл.}} = 33^\circ\text{C}$). Атом азота в молекуле NH_2OH имеет неподеленную пару электронов, как и в H_3N , поэтому тоже проявляет основные свойства (по отношению к H_2O и кислотам):



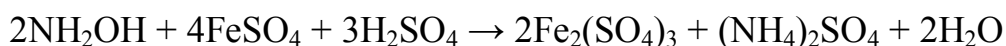
Но это более слабое основание, чем NH_3 . С водой смешивается в любых отношениях. Аналогично аммиаку, гидроксилламин с кислотами дает соли гидроксилламмония:



Так как С.О. азота = -1, поэтому NH_2OH проявляет окислительно-восстановительную двойственность. При этом NH_2OH в щелочной среде проявляет восстановительные свойства, а в кислой – окислительные свойства.



восстановитель



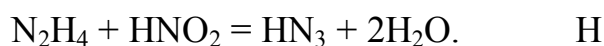
окислитель

При нагревании NH_2OH диспропорционирует:



4. Азотистоводородная кислота (азидоводород) – HN_3 или HNN_2 .

Образуется при действии азотистой кислоты на водный раствор гидразина:

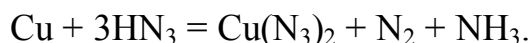


/

Структура молекулы: $\text{N} \equiv \text{N} \rightarrow \text{N}$

В обычных условиях HN_3 – бесцветная летучая жидкость ($t_{\text{кип.}} = 37^\circ\text{C}$) с резким запахом. При ударе или повышении температуры HN_3 и ряд азидов распадается со взрывом. На этом основано применение азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ в качестве детонатора. Водные растворы HN_3 не взрывчатые, относительно устойчивы ионные азиды, которые при повышении температуры (300°C) разлагаются без взрыва. Водный раствор HN_3 – азотистоводородная кислота ($K = 2,6 \cdot 10^{-5}$) по силе близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на HCl . В разбавленных растворах HN_3 практически

устойчивая. По окислительным свойствам HN_3 напоминает HNO_3 . Так, если HNO_3 при взаимодействии с металлами (Cu) восстанавливается до NO и H_2O , то HN_3 образует N_2 и NH_3 :



5. Оксиды азота. Всего имеется пять оксидов азота: N_2O , NO – несолеобразующие оксиды; N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 – кислотные оксиды.

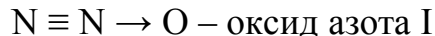
а) **N_2O – закись азота.**

Получают разложением нитрата аммония при 250°C .

t°

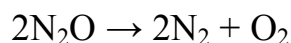


Это - газ с приятным слабым запахом. Вдыхание малых количеств этого газа оказывает опьяняющее действие, поэтому называется «веселящий газ». В больших дозах вызывает потерю болевой чувствительности. Молекула N_2O имеет линейное строение



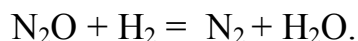
N_2O хорошо растворяется в H_2O , но устойчивых соединений не образует. Ни с водой, ни с кислотами, ни со щелочами не реагирует. Уже при слабом нагревании N_2O распадается, выделяя O_2 .

t°

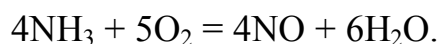


Поэтому N_2O является окислителем по отношению ко всем веществам, которые непосредственно реагируют с кислородом.

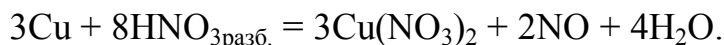
t°



NO – оксид азота (II). Тоже - несолеобразующий оксид. В обычных условиях NO – бесцветный газ. В промышленности получают при окислении H_3N на платиновом катализаторе при нагревании:

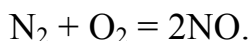


В лаборатории NO получают действием разбавленной HNO_3 на Cu:



В отличие от всех остальных оксидов азота NO образуется также прямым взаимодействием простых веществ:

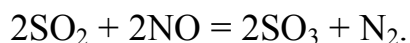
t°



Структурная формула NO такова: $:\text{N}\equiv\ddot{\text{O}}:$, один электрон в NO - разрыхляющий, а 6 электронов - связывающих, то есть порядок связи равен 2,5. Молекула NO достаточно устойчива и её распад заметен лишь при 500°C . NO – химически активное соединение, обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Под действием O_2 воздуха легко окисляется до NO_2 , окисляется также галогенами:

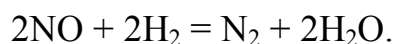


Как окислитель NO легко окисляет SO_2 до SO_3 ;



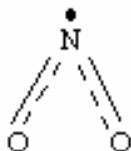
С водородом (особенно когда равные объемы) при нагревании NO взрывается:

t°

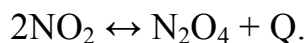


В воде NO мало растворяется и с водой не реагирует.

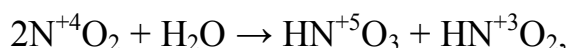
NO_2 – оксид азота (IV) - красно - бурый ядовитый газ с характерным запахом.



Его молекула имеет угловую форму, порядок связи между N и O равен 1,5. Молекула NO_2 даже в парах частично димеризована:



Эти два соединения находятся в равновесии между собой при температурах от -11° до 140°C . Молекула NO_2 характеризуется высокой химической активностью. При повышении температуры NO_2 – один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят С, S, Р). При температуре более 500°C NO_2 разлагается на NO и O_2 . При растворении в воде образуются две кислоты:



то есть NO_2 – смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот.

Аналогично со щелочью:



$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$ (эта реакция используется в промышленности для получения HNO_3).

В лабораторных условиях NO_2 получают:

$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3$ (конц.) = $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ или термическим разложением нитратов: t°



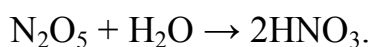
N_2O_5 – **оксид азота (V)** – азотный ангидрид получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом (осторожным обезвоживанием) или окислением NO_2 озоном.



N_2O_5 – это белое кристаллическое вещество. При комнатной температуре N_2O_5 постепенно разлагается на NO_2 и O_2 , при нагревании взрывается:



При взаимодействии с H_2O образует азотную кислоту:



N_2O_5 – очень сильный окислитель. Многие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

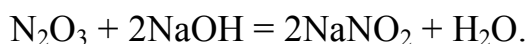
N_2O_3 – оксид азота (III) – азотистый ангидрид, образуется по реакции:



Равновесие этой реакции даже при 25°C сдвинуто влево, то есть N_2O_3 – малоустойчивое соединение. Существует только при низких температурах в твердом состоянии (светло-синие кристаллы). В виде жидкости и пара сильно диссоциирует: $\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$.

N_2O_3 может быть также получен при разложении HNO_2 , которая очень неустойчива: $2\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$.

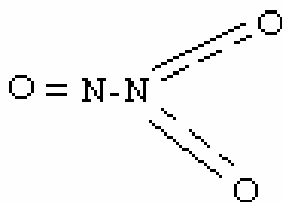
N_2O_3 – кислотный оксид, поэтому легко реагирует со щелочами:



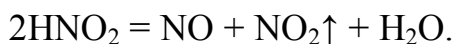
При растворении в воде получается HNO_2 :



Строение N_2O_3 :

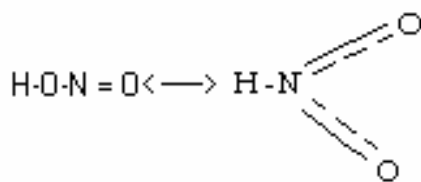


6. Азотистая кислота. Азотистая кислота HNO_2 известна лишь в разбавленных водных растворах. В чистом виде не существует. При нагревании разлагается:



HNO_2 - кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$).

Молекула HNO_2 существует в двух таутомерных формах:



Нитриты металлических элементов достаточно устойчивы, а нитриты щелочных металлов даже возгоняются без разложения.

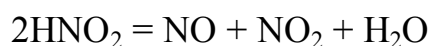
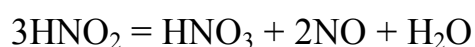
Азот в HNO_2 имеет С.О. = +3, то есть промежуточная степень окисления, поэтому и кислота, и соли обладают окислительно-восстановительной двойственностью. Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^- :



Сильные восстановители обычно восстанавливают NO_2^- до NO :

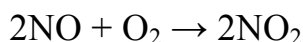
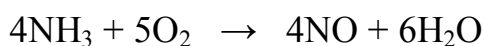


Кроме того, соединения азота (III) склонны к реакциям диспропорционирования:



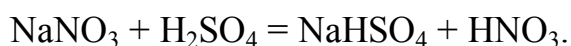
Азотную кислоту HNO_3 получают в промышленности каталитическим окислением NH_3 до NO , затем NO окисляют кислородом воздуха до NO_2 , а затем смесь NO_2 с избытком воздуха поглощают водой (или разбавленной HNO_3).

t, kat



В лаборатории HNO_3 получают действием концентрированной H_2SO_4 на нитрат натрия:

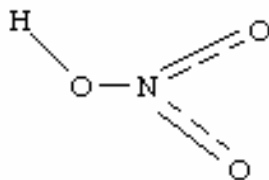
t°



При обычных условиях HNO_3 – бесцветная жидкость ($\rho = 1,52\text{г/см}^3$), кипящая при $84,1^\circ\text{C}$. С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях. В водном растворе HNO_3 – сильная кислота, которая практически полностью диссоциирована. При хранении HNO_3 (особенно при нагревании и освещении) разлагается: $4\text{HNO}_3 = 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

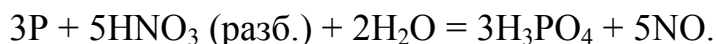
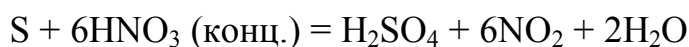
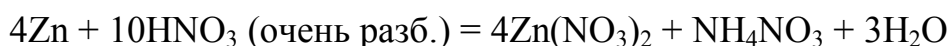
На воздухе она «дымит», так как её пары с влагой воздуха образуют мелкие капельки тумана.

HNO_3 имеет плоское строение:



Ковалентность азота в HNO_3 равна 4.

HNO_3 относится к сильным окислителям. Она разрушает животные и растительные ткани, пары её ядовиты. Окисляет многие металлы и неметаллы:



Смесь из одного объёма HNO_3 и трёх объёмов концентрированной HCl , называется «царской водкой». Это более сильный окислитель, чем HNO_3 и реагирует с такими благородными металлами, как золото и платина, переводя их в комплексные хлориды:



Лекция 4 Фосфор. Элементы подгруппы мышьяка

4.1 Характеристика фосфора. Свойства простых и сложных соединений

4.2 Характеристика элементов подгруппы мышьяка. Свойства простых веществ и их соединений

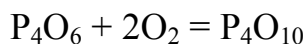
4.3 Характеристика фосфора. Свойства простых и сложных соединений

Хотя по числу валентных электронов и по их состоянию фосфор – аналог азота $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$, имеющиеся у него 3d-орбитали, делают химию фосфора глубоко отличной от химии азота. Валентные состояния атомов фосфора и азота различны. Стабильность азота осуществляется сочетанием *s*- и *p*-орбиталей и наличием *sp*-, *sp*²- и *sp*³-гибридизаций. У фосфора же *sp*- и *sp*²-гибридные состояния неустойчивы, для водородных соединений известны либо *p*³-состояние (в РН₃), либо *sp*³-гибридизация (в ионе [РН₄]⁺); при образовании некоторых структур используется 3d-орбиталь с возникновением *sp*³*d* или *sp*³*d*²-состояний. В отличие от азота для фосфора характерно образование связи за счет акцептирования свободными 3d-орбиталями электронных пар, соединяющихся с ним атомов:

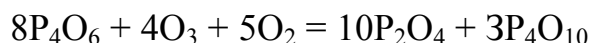
Возможные степени окисления фосфора —3; 0; +1; +3; +5. Из них наиболее типична для него в неорганических соединениях +5.

У фосфора наблюдается в некоторой степени проявление металлических признаков, обусловленных особенностями электронного строения: 1) наличием большого числа внутренних электронов, достаточно плотно экранирующих внешние электроны, расположенные на третьем уровне; 2) свободной d-орбиталью, способной принимать на себя электроны других атомов; 3) появлением третьего электрона на 3*p*-подуровне, обеспечивающего наличие трех неспаренных электронов. Все это делает возможным проявление тенденций к свойствам, которые присущи металлам. В отличие от азота фосфор не газ, а твердое тело с кристаллическим строением. Кроме того, одна из его аллотропных модификаций (черный фосфор) способна проводить электрический ток. Здесь имеет место диагональное сходство с углеродом: черный фосфор и по виду напоминает графит. Кислородсодержащие соединения фосфора. С кислородом Р образует

твердые полимерные оксиды: $(P_2O_3)_x$, $(P_2O_5)_x$, $(P_2O_4)_x$. Структура оксидов P_4O_6 и P_4O_{10} . Они имеют между собой несомненное сходство: и в том и другом соединении сохраняется тетраэдрическое взаимное расположение атомов P, а между ними как бы вклиниваются атомы O. Возникает структура из мостиков P—O—P. Однако устойчивость оксидов различна и P_4O_6 , окисляясь, довольно легко переходит в P_4O_{10}

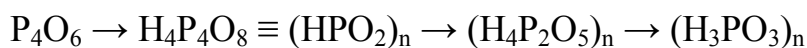


Причина такого перехода в том, что устойчивое состояние атом фосфора приобретает лишь, будучи окружен четырьмя атомами, а в P_4O_6 окружение P состоит из трех кислородных. Поэтому происходит переход в энергетически более выгодное состояние. Если P_4O_6 содержит примесь свободного фосфора и влаги, то процесс окисления сопровождается свечением, а сухая смесь O_2 и O_3 с чистым P_4O_6 дает смесь двух оксидов

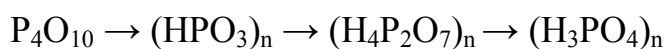


Следует помнить, что в отличие от P_4O_{10} оксид P_4O_6 ядовит. Фосфористая кислота, оксид P_4O_6 и фосфиты—сильные восстановители. На воздухе они медленно окисляются, переходя при этом в фосфорную кислоту и ее производные. Процесс сопровождается свечением.

Связь P—O—P богата энергией, следовательно, стремится разорваться и перейти в более устойчивое состояние. Это подтверждается легкостью взаимодействия этих оксидов с водой. Гидратация процесс сложный и протекает в несколько стадий, в результате которых получается целая серия полимерных кислот фосфора, общее количество которых близко к 10^5 :

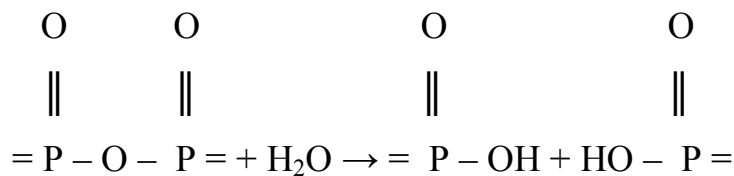


метафосфористая пирофосфористая ортофосфористая

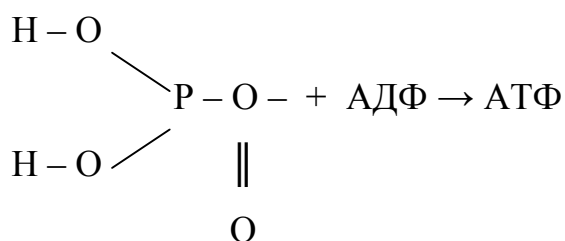


метафосфорная пирофосфорная ортофосфорная

Суть превращений P_4O_6 и P_4O_{10} аналогична и заключается в разрыве связей $P-O-P$ молекулами воды. По своему механизму реакция сходна с гидролизом.



Первые стадии гидратации оксидов в кислоты протекают мгновенно. Через некоторое время устанавливается равновесие между различными фосфорными кислотами. Удастся хроматографическим анализом установить наличие тех или иных кислот, их количество и последовательность появления. Исследование механизма превращения оксидов фосфора в кислоты помогло раскрыть загадку АТФ (аденозинтрифосфорной кислоты) — соединения, являющегося биохимическим аккумулятором организма и снабжающим его энергией. Методами, аналогичными применяемым при исследовании превращений кислот фосфора, было исследовано превращение АТФ. Оказалось, что из трех остатков фосфорной кислоты организм черпает энергию, постепенно разрывая связи $P-O-P$. Сначала разрывается связь 1 и АТФ переходит в АДФ (аденозин-дифосфорная кислота). Если в организме достаточно соединений фосфора, поступивших извне, то, присоединяя обратно группу H_2PO_4 , АДФ превращается в АТФ:



Переход АДФ в АТФ в биологических системах служит для аккумуляции (запасания) энергии, а обратный процесс АТФ → АДФ является источником энергии, используемой системой в обычном процессе жиз-

недеятельности. Когда же организму требуется «второе дыхание», то в дело включается еще одна группа PO_4 , и следует разрыв связи 2. На какое-то короткое время организм получает дополнительно ощутимый запас энергии. Остающаяся связь 3 это неприкосновенный запас энергии организма.

Водородные соединения фосфора гораздо менее устойчивы, чем их азотные аналоги. Фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 самовоспламеняются на воздухе. Соли фосфония образуются только с сильными кислотами, например PH_4I . Водой соли фосфония разлагаются.

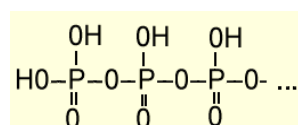
Кислородные кислоты фосфора. Фосфор образует ряд кислот, где валентность фосфора равна 5, а степень окисления может быть +1, +3, +5 (таблица 4.1).

В фосфорноватистой и фосфористой кислотах водороды (соответственно 2 и 1) связаны непосредственно с фосфором и не являются кислыми. Ортофосфорная кислота - сильная кислота по первой ступени диссоциации ($K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$), довольно слабая (слабее уксусной) по второй ($K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$) и очень слабая (слабее угольной) по третьей ($K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$).

Таблица 4.1 – Кислородсодержащие соединения

| Формула кислоты | Степень окисл. фосфора | Основность | Название кислоты | Название средней соли |
|-------------------------|------------------------|------------|------------------|-----------------------|
| H_3PO_2 | +1 | 1 | фосфорноватистая | Гипофосфит |
| H_3PO_3 | +3 | 2 | Фосфористая | Фосфит |
| H_3PO_4 | +5 | 3 | (орто)фосфорная | Фосфат |

Важнейшая особенность фосфорных кислот - образование полифосфатов:



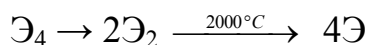
Подобные структуры являются фрагментами АТФ. Высвобождение и аккумуляция энергии в АТФ обеспечивается за счет обратимого гидролиза трифосфата до дифосфата и наоборот.

4.1 Характеристика элементов подгруппы мышьяка. Свойства простых веществ и их соединений

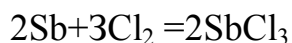
Характеристика элементов. Мышьяк занимает в V группе положение, которое в IV группе занимает германий. Эти элементы расположены на границе металл—неметалл и поэтому способны проявлять в одних случаях свойства металла, а в других—неметалла. Свойства элементов 4-го и 5-го периодов в V группе сближены по сравнению с IVA группой. Это сближение еще сильнее будет проявляться в VI группе и достигает своего наиболее полного выражения в практически полном сходстве химического поведения брома и иода. Степени окисления у As и Sb одни и те же, а их устойчивость одинакова. Для обоих элементов имеются состояния -3 , $+3$ и $+5$. В связи с возрастающей ролью d-орбиталей значение устойчивых координационных чисел возрастает. У элементов имеется возможность образования кратных дативных связей, при которых As и Sb играют роль акцепторов, в возникающих $d\pi - p\pi$ -связях. Элементам в степени окисления $+3$ и $+5$ соответствуют кислоты, но природа кислот мышьяка и сурьмы установлена не твердо. О них судят лишь по структуре солей.

Свойства простых веществ и соединений. Элементы в свободном виде имеют несколько аллотропных модификаций, некоторые из которых по внешнему виду могут быть отнесены к металлическому состоянию, а другие к неметаллам. Мышьяк и сурьму роднит с фосфором неметаллическая модификация, состоящая из тетраэдрических молекул As_4 и Sb_4 . Наряду с этим у них есть металлическая аллотропная форма: серая у мышьяка и серебристая у сурьмы (у висмута неметаллической модификации нет вообще). Химические свойства As и Sb представляют существенное развитие

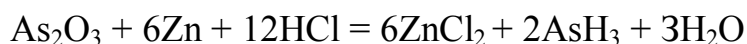
металлических и ослабление неметаллических качеств. Мышьяк как неметалл возгоняется при 615°C , не плавясь, а сурьма обладает более металлическими качествами. В газообразном состоянии при нагревании существует равновесие



Обычные формы мышьяка, сурьмы и висмута имеют металлический блеск и обладают кристаллической структурой, подобной структуре черного фосфора. Они способны проводить теплоту и электрический ток, однако хрупки и могут легко превращаться в порошок. Ни в воде, ни в органических растворителях нерастворимы. Эти элементы и практически все их соединения ядовиты. Сурьма менее токсична, чем мышьяк (висмут похож по отравляющему действию на ртуть). Непосредственно реагируют с галогенами, серой и некоторыми другими неметаллами:

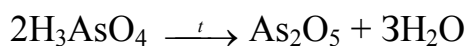


Образование гидридов арсина AsH_3 и стибина SbH_3 непосредственно взаимодействием с водородом не происходит, а возможно только косвенным путем, например:



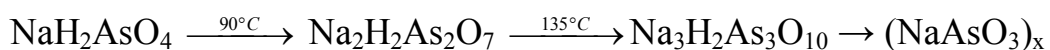
При обычных комнатных температурах арсип и стибин устойчивы и разлагаются лишь при нагревании. Этим пользуются для обнаружения As и Sb в образце (проба Марша). В электрохимическом ряду напряжений элементы As, Sb и Bi располагаются между водородом и медью. Значит, из кислот они не выделяют водорода и нерастворимы в них. Устойчивость различных аллотропных форм мышьяка (белая, желтая, серая и черная) неодинакова. Некоторые из них устойчивы на воздухе (черная), некоторые нет (белая, желтая), а металлическая серая постепенно теряет блеск из-за образования на поверхности оксида As_2O_3 . Сурьма на воздухе при обычных

условиях не окисляется, а при нагревании с кислородом дает Sb_2O_3 . Высшие оксиды As_2O_5 и Sb_2O_3 прямым взаимодействием из свободных веществ получить нельзя, а только осаждением гидратных форм и осторожным выпариванием



Оксид As_2O_5 – стекловидная масса, расплывающаяся на воздухе, при 500°C превращается в As_2O_3 . Белый аморфный осадок $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ имеет разный состав в зависимости от условий выделения.

Мышьяк образует соли, соответствующие различным мышьяковистым кислотам: метамышьяковистой NaAsO_2 , ортомышьяковистой Na_3AsO_3 , хотя сами кислоты могут существовать только в растворе. Соли высших кислот могут превращаться в производные различных форм

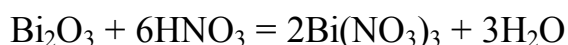


Это напоминает превращения производных орто-, пиро- и метафосфорных кислот. Для сурьмы подобная аналогия проявляется, но не так явно. Соли сурьмы производятся от не совсем обычной формы гексагидросурьмяной кислоты $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ или $\text{HsbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для сурьмы известны соли типа KsbO_3 и K_3SbO_4 , которые ближе по строению к смешанным оксидам, чем к солям. Из сопоставления свойств соединений следует, что производные As и Sb проявляют амфотерность, но у As с преобладанием неметаллических качеств а у сурьмы – металлических.

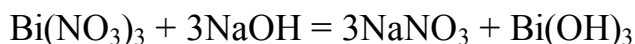
Ионизационный потенциал, электроотрицательность и окислительно-восстановительный потенциал резко снижаются при переходе к висмуту. Восстановительная способность усиливается, однако устойчивость высшей степени окисления $+5$ невелика, так же как и связь с водородом в состоянии -3 . Установлен лишь сам факт существования висмута BiH_3 , но надежные характеристики из-за его неустойчивости отсутствуют. В соедине-

ниях висмута встречаются степени окисления, характерные как для главной подгруппы (-3, +3, +5), так и собственные побочным (+1, +2, +4). Наиболее устойчивая +3, когда на связь в значительной степени ковалентную затрачивается с внешнего энергетического уровня три р-электрона.

Для висмута широко известна его металлическая модификация—серебристо-белая, с розовым отливом ($t_{\text{пл}} = 271,3^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1560^{\circ}\text{C}$). При давлениях в 10^{10} Па (10^6 атм) обнаружено пять аллотропных модификаций, но свойства их не ясны. Висмут хрупок и легко измельчается в порошок, изделия, изготовленные из него прессованием, хрупкие и легко ломаются. Единственным оксидом висмута, изученным более или менее полно, является Bi_2O_3 . Он устойчив, встречается в природе и известен как висмутовая охра. Оксид Bi_2O_3 проявляет основные свойства, так как легко растворяется в кислотах:



и незначительно – в растворах крепких щелочей. В воде Bi_2O_3 нерастворим, а гидроксид получают осаждением щелочами из растворов солей:



Нитрат висмута, по-видимому, единственное основательно изученное его соединение. Известно, что при 30°C из бесцветных кристаллов соли начинает выделяться азотная кислота, а при $75,5^{\circ}\text{C}$ нитрат разделяется на жидкость и основную соль, которую следует рассматривать как смесь оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В результате гидролиза основная соль выпадает из водного раствора. Состав соли, выпадающей в осадок, зависит от условий приготовления. Например, соли состава $\text{BiO}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ можно считать солями катиона висмута BiO^+ . Основной нитрат висмута $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})\text{NO}_3$ – известный в медицине антисептический препарат, применяемый при желудочно-кишечных заболеваниях.

Другие оксиды висмута никогда не были получены в чистом виде. Все же, аналогично сурьме, отмечают существование у висмута оксидов Bi_2O_4 и Bi_2O_5 . Коричневый порошок Bi_2O_4 имеет в своем составе Bi^{+3} и Bi^{+5} , а темный с красноватым оттенком Bi_2O_5 – неустойчив и легко отщепляет кислород, переходя в Bi_2O_3 . Состав соответствующих им солей близок к KBiO_2 и KBiO_3 , но никогда не совпадает с ними в точности, так как это скорее смешанные оксиды, чем соли.

Для висмута в степени окисления +5 характерны сильнейшие окислительные свойства, более значительные, чем у перманганата KMnO_4 (марганцовки). В достаточной степени изучены галогениды висмута BiF_3 (белые, разлагающиеся при нагревании кристаллы); BiCl_3 (темнеет на свету и обесцвечивается в темноте); BiBr_3 (желтые кристаллы, устойчивые до 218°C); BiI_3 (чёрное кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} = 439^\circ\text{C}$). Имеются публикации, сообщающие о существовании BiCl , BiBr и BiI ; указывается что эти соединения малоустойчивы.

Кислородные кислоты мышьяка

Оксидам мышьяка (III) и мышьяка (V) соответствуют мышьяковистая (H_3AsO_3) и мышьяковая (H_3AsO_4) кислоты. Для первой из них характерны восстановительные, для второй - окислительные свойства.

Дополнение 1 к лекции 4

Содержание в живом организме и биологическое действие

В человеке 3,1 % азота, 0,95% фосфора, $10^{-6}\%$ мышьяка. Азот входит в белки, ДНК, витамины, гормоны. Фосфор содержится в нуклеиновых кислотах, АТФ, костях и зубах. В крови работает фосфатная буферная система. Мышьяк содержится в мозговой ткани и в мышцах, накапливается в волосах. Элементы подгруппы мышьяка обладают токсическими свойствами (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Токсические свойства водородных соединений

| Соединение | Температура кипения, °С | ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | Раздражение глаз и носа, мг/м ³ | Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м ³ |
|-------------------------------|-------------------------|--|--|---|
| NH ₃ | -33,4 | 20 | 0,5 | 700 |
| N ₂ H ₄ | 113,5 | 0,1 | 4 | 500 |
| HN ₃ | 36 | – | 0,5 | 300 |
| PH ₃ | -87,8 | 0,1 | 2 | 10 |
| AsH ₃ | -62,5 | 0,1 | -* | 100 |

*Чистый арсин практически не пахнет, сильный чесночный запах обусловлен примесью диэтиларсина AsH(C₂H₅)₂

Токсические свойства оксидов азота.

Воздух с концентрацией NO 1,13 мг/м³ считается нездоровым, 3 мг/м³ - опасным, а свыше 3,75 мг/м³ - очень опасным. Довольно часты бытовые отравления нитритом натрия (смертельно свыше 3 г для взрослого), напоминающим по вкусу поваренную соль. Нитриты окисляют аминокруппы нуклеиновых оснований и железо гемоглобина. Человек в сутки получает с пищей около 400 мг нитрат-она, что сопоставимо с количеством нитрата, производимого организмом при окислении NO. Поэтому нельзя однозначно считать нитраты ядом. Нитраты опасны только при чрезмерных одноразовых дозах (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Токсические свойства оксидов азота

| Соединение | Температура кипения, °С | ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | Раздражение глаз и носа, мг/м ³ | Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м ³ |
|------------------|-------------------------|--|--|---|
| N ₂ O | -89,5 | 5 | - | - |
| NO | -151,8 | 5 | 76 | 1000 |
| NO ₂ | 20,7 | 5 | 0,2 | 220 |

Токсические свойства производных фосфоновой кислоты

В 1952 г. были синтезированы наиболее ядовитые из нервно-паралитических ОВ - фосфорилтиохолины, названные V-газами. Самый ядовитый из них - О-этиловый-S-(N,N-диизопропиламино)этиловый эфир метилфосфоновой кислоты или VX. В общей формуле для VX: $R_1 = \text{CH}_3$ -; $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -; $X = (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -. Попадание на кожу даже одной мельчайшей капельки (около 3 мг) VX смертельно. В быту используются аналоги зарина и VX - дезактиваторы холинэстеразы насекомых. Наиболее известны дихлофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}$ -; $X = \text{CCl}_2=\text{CHO}$ -), хлорофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}$ -; $X = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}$ -) и карбофос. ПДК паров дихлофоса $0,2 \text{ мг/м}^3$, смертельная доза (для крыс) 50 мг/кг . Для хлорофоса и карбофоса ПДК $0,5 \text{ мг/м}^3$. Смертельная доза оксидов мышьяка, арсенитов и арсенатов для человека $0,06$ - $0,2 \text{ г}$. Для алкоголиков требуются меньшие дозы. При хроническом действии все соединения мышьяка - сильные канцерогены. В судебной медицине используется реакция Марша, она обеспечивает предел обнаружения $7 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ мышьяка: $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{Zn} + 12\text{HCl} = 2\text{AsH}_3 + 6\text{ZnCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$; $2\text{AsH}_3 = 2 \text{As}$ (зеркало) + 3H_2

Лекция 5 Общая характеристика p-элементов IV группы периодической системы

5.1 Характеристика углерода. Свойства простых веществ и соединений

5.2 Характеристика кремний. Свойства простых веществ и соединений

5.3 Общая характеристика элементов подгруппы германия. Свойства простых веществ и их соединений

5.1 Характеристика углерода. Свойства простых веществ и соединений

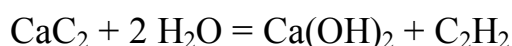
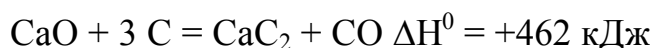
Атом углерода имеет 6 электронов: $1s^2 2s^2 2p^2$. Последние два электрона располагаются на отдельных p -орбиталях и являются неспаренными. В принципе, эта пара могла бы занимать одну орбиталь, но в таком случае сильно возрастает межэлектронное отталкивание. По этой причине один из них занимает $2p_x$, а другой либо $2p_y$, либо $2p_z$ -орбиталь. Электронная конфигурация: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Различие энергии s - и p -подуровней внешнего слоя невелико, поэтому атом довольно легко переходит в возбужденное состояние, при котором один из двух электронов с $2s$ -орбитали переходит на свободную $2p$. Возникает валентное состояние, имеющее конфигурацию $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Именно такое состояние атома углерода характерно для решетки алмаза. Тетраэдрическое пространственное расположение, одинаковая длина и энергия связей объясняются возникновением четырех равнозначных функций q в результате взаимного наложения s - и p^3 -функций. Это явление, как известно, называют sp^3 -гибридизацией, а возникающие функции – sp^3 -гибридными. Если принять прочность связи, возникающей в результате объединения s -электронных пар, за единицу, то прочность p -связи оказывается равной $\sqrt{3}$, а sp^3 -гибридной связи ~ 2 . Таким образом, образование четырех sp^3 -связей обеспечивает атому углерода более устойчивое состояние, чем три $p-p$ - и одна $s-s$ -связи. Помимо sp^3 -гибридизации у атома углерода наблюдается также sp^2 - и sp -гибридизация. В первом случае возникает взаимное наложение s^1 - и p^2 -функций. Образуются три равнозначные sp^2 -гибридных функции, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Третья функция p неизменна и направлена перпендикулярно плоскости sp^2 . При sp -гибридизации происходит наложение функций s и p . Между двумя образующимися равноценными гибридными функциями возникает угол 180° , при этом две p -функции у

каждого из атомов остаются неизменными. В кристалле графита атомы углерода расположены в параллельных плоскостях, занимая в них вершины правильных шестиугольников. Каждый из атомов углерода связан с тремя соседними sp^2 -гибридными связями. Между параллельными плоскостями связь осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил. Свободные р-функции каждого из атомов направлены перпендикулярно плоскостям ковалентных связей. Их перекрыванием объясняется дополнительная π -связь между атомами углерода. Таким образом, от валентного состояния, в котором находятся атомы углерода в веществе, зависят свойства этого вещества.

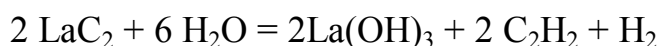
Энергия ионизации у атома углерода выше, чем у бора, поскольку заряд ядра у С выше, по сравнению с В, а у обоих атомов удаляется 2 р-электрон. Ни ион C^{4+} , ни C^{4-} - ни при каких обычных химических процессах не образуются: в соединениях углерода имеются ковалентные связи различной полярности.

Карбиды

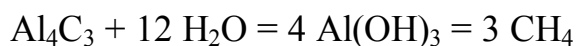
Карбид кальция:



Ацетилен выделяют при реакции с водой и карбиды цинка, кадмия, лантана и церия:



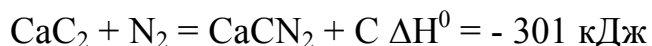
Be_2C и Al_4C_3 разлагаются водой с образованием метана:



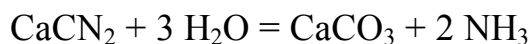
В технике применяют карбиды титана TiC , вольфрама W_2C (твердые сплавы), кремния SiC (карборунд – в качестве абразива и материала для нагревателей).

Неорганические соединения углерода с азотом и кислородом

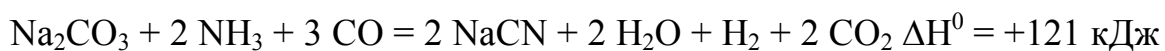
В промышленности получают **цианамид** кальция:



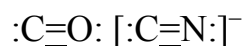
Цианамид применяют в качестве азотного удобрения, поскольку он гидролизуется:



Цианиды получают при нагревании соды в атмосфере аммиака и угарного газа:



Синильная кислота HCN – важный продукт химической промышленности, широко применяется в органическом синтезе. Ее мировое производство достигает 200 тыс. т в год. Электронное строение цианид-аниона аналогично оксиду углерода (II), такие частицы называют изоэлектронными:



Цианиды (0,1-0,2%-ный водный раствор) применяют при добыче золота:

$$2 \text{Au} + 4 \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 = 2 \text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 2 \text{KOH}$$

При кипячении растворов цианидов с серой или сплавлении твердых веществ образуются **роданиды**: $\text{KCN} + \text{S} = \text{KSCN}$

При нагревании цианидов малоактивных металлов получается дициан:

$$\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg} + (\text{CN})_2$$

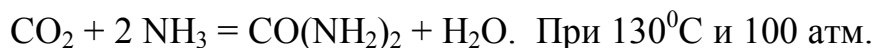
Растворы цианидов окисляются до **цианатов**: $2 \text{KCN} + \text{O}_2 = 2 \text{KOCN}$

Циановая кислота существует в двух формах: $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$:
В 1828 г. Фридрих Вёлер (1800-1882) получил из цианата аммония мочеви-
ну: $\text{NH}_4\text{OCN} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при упаривании водного раствора

Это событие обычно рассматривается как победа синтетической химии над "виталистической теорией".

Существует изомер циановой кислоты – **гремучая кислота** H-O-N=C
Ее соли (гремучая ртуть Hg(ONC)_2) используются в ударных воспламенителях.

Синтез **мочевины** (карбамида):



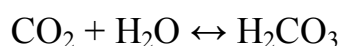
Мочевина является амидом угольной кислоты, существует и ее "азотный аналог" – гуанидин:

Карбонаты

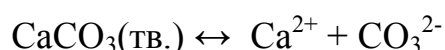
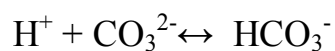
Важнейшие неорганические соединения углерода – соли угольной кислоты (карбонаты). H_2CO_3 – слабая кислота ($K_1 = 1,3 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$). Карбонатный буфер поддерживает **углекислотное равновесие** в атмосфере. Мировой океан обладает огромной буферной емкостью, потому что он является открытой системой. Основная буферная реакция – равновесие при диссоциации угольной кислоты:



При понижении кислотности происходит дополнительное поглощение углекислого газа из атмосферы с образованием кислоты:



При повышении кислотности происходит растворение карбонатных пород (раковины, меловые и известняковые отложения в океане); этим компенсируется убыль гидрокарбонатных ионов:



Твердые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты. Именно этот процесс химического растворения избыточного углекислого газа противодействует "парниковому эффекту" – глобальному потеплению из-за поглощения углекислым газом теплового излучения Земли. Примерно

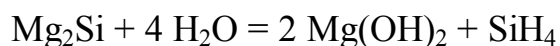
треть мирового производства соды (карбонат натрия Na_2CO_3) используется в производстве стекла.

5.2 Характеристика кремния. Свойства простых веществ и соединений

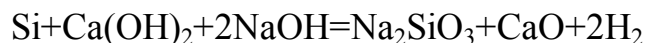
Атом кремния по числу валентных электронов является аналогом углерода. Однако у Si больше радиус атома и самое главное—как элемент 3-го периода он имеет свободные d-орбитали. Эти отличия в строении атома делают существенной разницу в химических свойствах. Достаточно сказать, что химия кремния — это область неживой природы, тогда как химия углерода — в основном химия органическая. Благодаря наличию свободной 3d-орбитали он может образовывать л-связи за счет неподеленных пар атомов, которые с ним соединяются. Он может путем заполнения 3d-орбитали создавать sp^3d^2 -гибризованное состояние и тогда его координационное число равно шести. Поэтому связи кремния с O, N, F, Cl и другими элементами прочнее, чем связи углерода с этими же элементами, а связи Si—Si и Si—H менее прочные. В отличие от углерода кремний не способен иметь устойчивые sp - или sp^2 -гибризованные состояния. Самое характерное для него sp^3 -состояние. Атомы в решетке кремния расположены так же, как в алмазе. Атом в кристалле соединен с четырьмя вершинами тетраэдра за счет одинаковых sp^3 -гибридных связей. Радиус атома кремния меньше, чем у его предшественника по периоду Al и в то же время больше, чем у углерода, поэтому восстановительные свойства Si выше, так же как и ионная составляющая связи в соединениях с сильно электроотрицательными элементами.

Кремний – один из основных элементов земной коры (27,7 вес %).

Силициды обычно разлагаются с выделением силана:

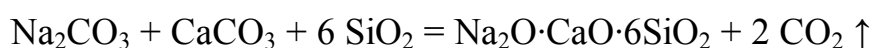


Кремний легко растворяется в щелочах. Известна пиросмесь на основе кремния, горящая с выделением водорода – гидrogenит:



Выделяется до 370 л водорода на 1 кг смеси. В отличие от углерода, наиболее прочные структуры кремний образует с кислородными мостиками. Кристаллический кварц в воде практически не растворим (0,0005% при 25⁰C), очень слабую (слабее угольной) кремниевую кислоту невозможно выделить в виде H₂SiO₃, она выпадает при подкислении растворов силикатов щелочных металлов в виде студня xSiO₂·yH₂O. Широко используется как осушитель – силикагель.

Наиболее распространенное стекло варят при 1400⁰C:



5.3 Общая характеристика элементов подгруппы германия.

Свойства простых веществ и их соединений

Радиусы атомов и ионов со степенью окисления +4 в подгруппе растут от C к Pb. Аналогично этому усиливаются восстановительные свойства элементов (т. е. сверху вниз); их металличность нарастает; основные свойства гидроксидов увеличиваются; прочность водородных соединений и склонность к их образованию падает. Максимальная степень окисления становится менее характерной для Pb и Sn, чем у C и Si; устойчивость sp³-состояния атомов падает. На примере подгруппы германия можно видеть проявление в свойствах элементов главных подгрупп вторичной периодичности – немонотонного изменения свойств (энергии ионизации, радиуса атомов и т.п.). Объясняется это проникновением s-электронов под экран из 3d¹⁰-электронов у германия и под двойной 4f¹⁴- и 5d¹⁰-экран у свинца. Проникающая способность резко снижается в ряду s>p>d, поэтому она наиболее отчетливо проявляется в тех свойствах элементов, которые определяются s-электронами, и типична для высших степеней окисления, т. е. при

участии всех внешних s- и p-электронов. Элементы подгруппы углерода восстановители более слабые, чем их предшественники в III группе, а склонность к образованию ковалентных связей с электроотрицательными элементами выше (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Свойства простых веществ

| | C (графит) | Si | Ge | Sn* | Pb |
|------------------|------------|------|------|-----------|-----------|
| Темп. плавл., °C | 3500 | 1420 | 936 | 232 | 327 |
| Темп. кипен., °C | | 3700 | 2850 | 2620 | 1745 |
| Радиус атома, пм | 77 | 117 | 122 | 158 (мет) | 175 (мет) |

*Данные для белого (металлического) олова; при температурах ниже +13,2° C более устойчиво серое олово (полупроводник).

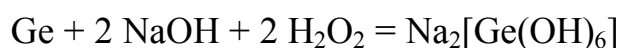
Связи в гидридах носят ковалентный или ковалентно-полярный характер; оксиды—тугоплавки и труднорастворимы. Радиусы ионов в степени окисления +4 меньше, чем у соответствующих элементов III группы. Соответственно этому элементы подгруппы IVA образуют комплексы чаще, чем члены III группы. Основные свойства гидроксидов выражены слабее; элементы образуют большое количество труднорастворимых соединений. Германий, олово и свинец образуют соединения с ионными, ковалентными и координационными связями. Тенденция к отдаче электронов у этих элементов менее выражена, чем у атомов металлов главных подгрупп I, II, III групп; следовательно, у членов IVA-подгруппы электроположительный характер проявляется слабее. Электроотрицательность элементов уменьшается с ростом атомного номера в такой последовательности: C, Si, Ge, Sn, Pb. В отличие от элементов главных подгрупп I, II, III групп контраст между первым элементом (неметаллом углеродом) и последним (металлом свинцом) значительно больше. Это различие проявляется в уменьшении сродства к водороду, снижении устойчивости гидридов: она чрезвычайно мала для

свинца и исключительно высока для углерода, а так же сказывается на поведении тетрагалогенидов элементов этой подгруппы в воде. В ряду напряжений олово и свинец располагаются непосредственно перед водородом, а германий – после водорода, между медью и серебром.

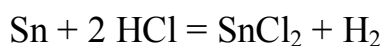
Применение простых веществ

Мировое производство синтетических алмазов – до 120 т/год. На заводе ГАЗ за год расходуется в инструментах до 400 тыс. каратов (80 кг) синтетических алмазов. Перспективный метод синтеза алмазов – взрывной. Из смеси тротила с гексогеном (50/50) получается до 10% микроалмазов (2-20 нм) от массы ВВ. Параметры взрыва: скорость детонационной волны 7-8 км/с, давление 20-30 ГПа (1 ГПа = 10^4 атм), $T = 3000-4000$ К. При взрывном укрупнении получают кристаллы до 0,6 мм. Кристаллы чистого графита позволяют получить на свежих сколах "атомно-чистые" поверхности и потому широко используются в качестве электропроводящих подложек для образцов, исследуемых туннельной микроскопией. Блоки из графита служат замедлителями нейтронов в реакторах атомных электростанций. Из графита и стеклографита делают рулевые пластины реактивных двигателей. Графитовые аноды используют в промышленных электролизерах для получения алюминия. Получаемая при пиролизе метана сажа – основной наполнитель резины для автомобильных покрышек. Особо чистые кремний и германий в настоящее время – основные полупроводниковые материалы (особенно кремний). Примерно половина производимого в мире олова расходуется на покрытие стальной жести – для консервных банок. 2 млн. т. свинца (50% мирового производства) ежегодно расходуются для изготовления аккумуляторов.

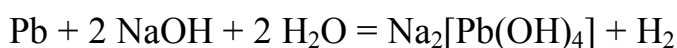
Германий. Его соединения похожи на соединения кремния. Менее активен, чем кремний и олово – растворяется только в кислотах-окислителях и в щелочах в присутствии пероксида.



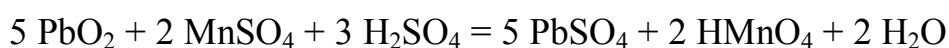
Олово и свинец. Явно выражены металлические свойства. В отличие от более легких элементов IV группы, олово и свинец образуют преимущественно соли со степенью окисления +2:



Оба металла проявляют амфотерные свойства:



Концентрированная азотная кислота окисляет олово (и германий) до соответствующих кислот $\text{H}_2\text{ЭО}_3$, а свинец – до соли $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Соединения свинца (IV) получаются только при действии сильных окислителей и сами являются сильными окислителями:

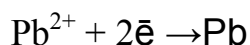


Оксид олова (IV) – полупроводник, причем прозрачный для видимого света. Поэтому его используют (вместе с оксидом индия) для изготовления токопроводящих дорожек жидкокристаллических индикаторов и дисплеев, а также для нагревателей стеклянной посуды и химических датчиков (сенсоров). К последним относятся популярные сейчас датчики CO/CH (угарный газ и углеводороды) на постах экологического контроля автомобилей.

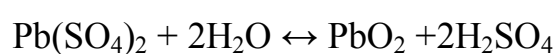
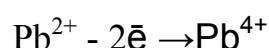
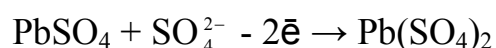
Свинцовые аккумуляторы. ЭДС мин. 2,1 В; зарядный ток = 1/10 емкости; емкость 3-4 Ач/кг. Выпускается 100 млн. свинц. аккумуляторов в год.



Процессы при зарядке аккумулятора



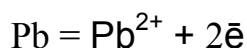
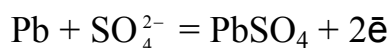
Отрицательный электрод



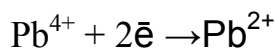
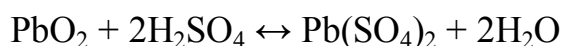
Положительный электрод

Процессы при разрядке (возникновение тока)

Отрицательный электрод



Положительный электрод



Содержание в живом организме и биологическое действие

В организме человека содержится 21,15% углерода, 10⁻³% кремния (печень, надпочечники, волосы, хрусталик глаза), 10⁻⁵% германия, 10⁻⁴% олова, 10⁻⁶% свинца. Токсические свойства соединений углерода представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Токсические свойства соединений углерода

| | CO ₂ | CO | (CN) ₂ | HCN | KCN | COCl ₂ |
|---|-----------------|------|-------------------|-------|--------|-------------------|
| ПДК (8 часов в сутки), мг/м ³ | 9800 | 20 | 1,2 | 0,3 | 0,3 | 0,5 |
| Смертельно за 1 - 3 часа, мг/м ³ | 13,6% | 2000 | 600 | 10000 | 0,12г* | 5 |

*средняя разовая смертельная доза для человека

Тетраэтилсвинец

"Этиловая жидкость" – антидетонационная добавка к бензину, состоит из тетраэтилсвинца Pb(C₂H₅)₄ (61%), дибромэтана (25-35%), дихлорэтана (до 9%), хлорнафталина (до 8%). При добавлении 0,82 г ТЭС к 1 кг изооктана октановое число увеличивается от 100 до 110. Но...

Воздействие ТЭС на нервную систему (при вдыхании паров): "Отравленный буйствует, ломает все, что попадает под руку, нередко делает попытки к самоубийству. ... Последствия: токсическая энцефаллопатия с симптомокомплексом слабоумия, эпилептиформным и психопатоподобным".

В настоящее время содержание свинца в организме американцев в 400 раз выше "естественного" (доиндустриального) уровня.

В Германии запрещено добавлять более 0,15 г ТЭС на 1 л бензина. В США с 1986 г. норма содержания ТЭС в бензине – не более 0,0265 г/л. В России допускается не более 0,17 г/л ТЭС в бензине А-76 (А-80) и не более 0,37 г/л ТЭС в бензинах АИ-93 и АИ-98.

Лекция 6 Общая характеристика р-элементов III группы

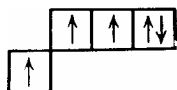
6.1 Особенности электронного строения и химические свойства бора

6.2 Характеристика элементов и химические свойства алюминия, галлия, таллия, и индия

6.3 Содержание в живом организме. Биологическое действие

6.1 Особенности электронного строения и химические свойства бора

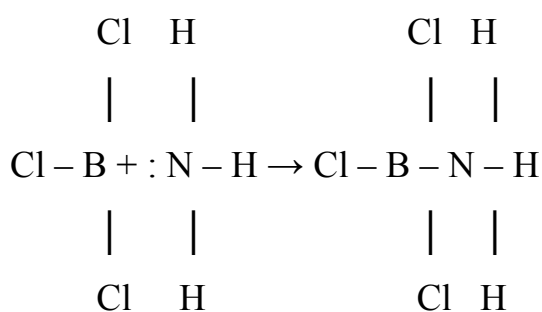
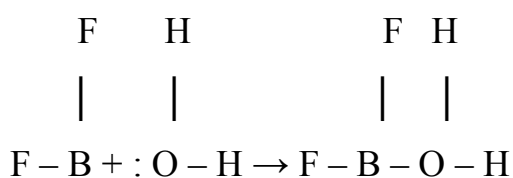
Неметаллический характер казался бы не соответствует электронной конфигурации бора: $1s^2 2s^2 2p$. Ведь его пятый электрон находится на более удаленной от ядра 2р-орбитали, что компенсирует влияние заряда ядра. Действительно, ионизационный потенциал бора (8,3 эВ) ниже, чем у металлического бериллия. Однако, несмотря на такую электронную структуру, бор никогда не имеет степень окисления +1 и всегда образует три связи. Разгадка противоречия лежит в легкости перехода бора в sp^2 - или sp^3 -гибризованное валентное состояние:



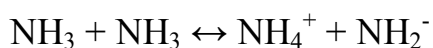
sp^3 -состояние (одна р-орбиталь занята «чужими» электронами)

Потеря электрона, а тем более двух или трех с образованием катиона для бора невозможна. Уже первый потенциал ионизации довольно велик

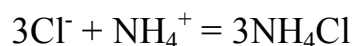
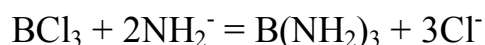
(8,3 эВ), а последующие гораздо выше. Затрату такой энергии для образования катиона B^{3+} не возместить ни появлением ионных соединений, ни гидратацией иона B^{3+} в растворе. Решающая роль в химии бора принадлежит образованию ковалентных связей, и в этом отношении он очень похож на углерод, что объясняет его высокую физиологическую активность. В случае перехода в sp^2 -состояние электроны бора спариваются с тремя электронами других атомов, а в sp^3 -состоянии на пустующую р-орбиталь помещаются 2 электрона еще одного (четвертого) атома. Соответственно числу σ -связей координационное число бора (в степени окисления +3) равно либо 3 для sp^2 -состояния (BCl_3 , BO_3^{3-}), либо 4 для sp^3 -состояния (BF_4^- , BH_4^+). Бор не образует простого катиона B^{3+} . Химические связи бора носят почти исключительно ковалентный характер. При образовании связей с другими атомами он является акцептором электронов. Энергия, выделяющаяся при образовании ковалентной связи, настолько велика, что ее хватает для возбуждения одного из нижележащих $2s$ -электронов. В результате этого один из них переходит на $2p$ -подуровень. Электронная конфигурация становится такой: $1s^2 2s^1 2p^2$. За счет гибридизации и возникают три sp^2 -гибридные орбитали. Поэтому практически всегда бор образует три связи. Такое поведение элемента вызвано тем, что возникновение трех ковалентных связей по выигрышу энергии далеко превосходит образование одной, связанной с отдачей электрона. Освобождающейся при образовании трёх ковалентных связей энергии вполне достаточно, чтобы перевести атом бора в возбужденное гибридное sp^2 -состояние. Все же в соединениях типа BCl_3 октет атома бора незавершен. Имеется еще одна довольно низкая по энергии р-орбиталь, которая совершенно не используется из-за отсутствия электронов. Такое положение способствует проявлению акцепторных свойств. Так, тригалогениды бора – сильные акцепторы электронной пары и могут присоединять воду, аммиак и другие доноры электронов



В жидком аммиаке из-за его диссоциации



Процесс идет по-иному:

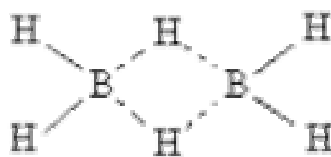


Сказывается кислотный характер бора. Следовательно, бор – амфотерный элемент с преобладанием (в отличие от бериллия) неметаллических качеств. Свойства простых веществ элементов III группы представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Свойства простых веществ

| | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Радиус атома, пм (10^{-12} м) | Радиус иона Э^{3+} , пм |
|-----------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| B | 2300 | 2550 | 88 | 23 |
| Al | 660 | 2467 | 143 | 57 |
| Ga | 30 | 2227 | 122 | 62 |
| In | 156 | 2047 | 163 | 92 |
| Tl | 303 | 1457 | 170 | 105 |

Элементарный бор существует в кристаллической и аморфной формах. Кристаллический бор – полупроводник; с повышением температуры его электропроводность возрастает, в отличие от металлов. Бор образует с водородом ряд летучих соединений – боранов, при комнатной температуре диборан B_2H_6 и тетраборан B_4H_{10} газообразны, более тяжелые – жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. У боранов очень высокая теплота сгорания (у B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль, а у C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль). Поэтому все они и их производные испытаны в качестве ракетных топлив. Основные препятствия для такого применения – самовоспламеняемость и очень высокая токсичность. Уникальная особенность строения боранов – многоцентровые связи. Водород в них формально двухвалентный, а бор в пента- и декаборане – пятивалентный, хотя у него, как элемента второго периода, есть только 4 орбитали (1s и 3p).



Структурная формула диборана

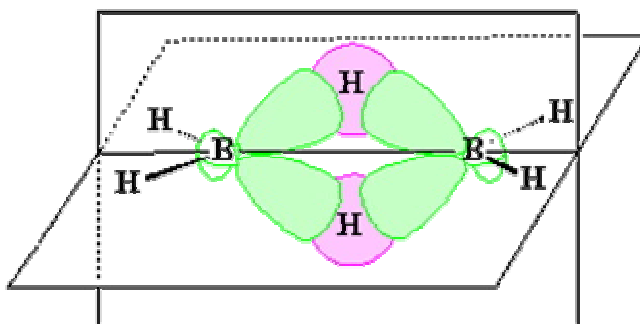
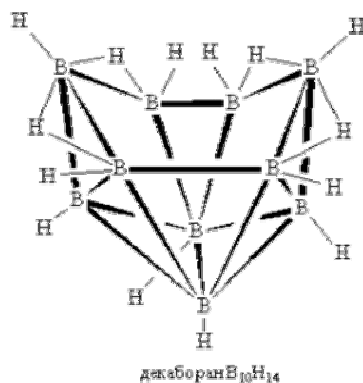
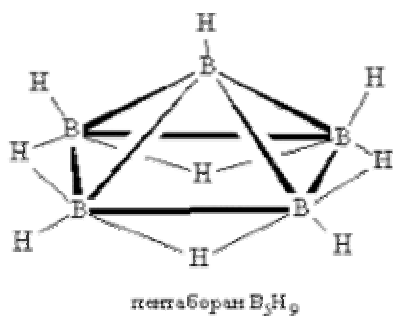
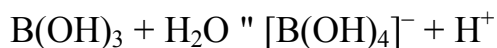


Схема распределения электронов по орбиталям в трехцентровых связях диборана

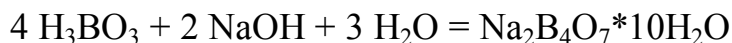


Соединения бора с азотом (1:1) оказываются аналогами углерода. Вещество состава BN (нитрид бора) существует в двух модификациях: "белый графит" и "боразон" или "эльбор", по твердости равный алмазу. Совершенно одинаковы и соответствующие кристаллические решетки веществ, только у нитрида бора каждые два атома углерода заменены парой атомов азота и бора. Боразон сохраняет свою твердость при температуре до $2000^{\circ}C$, алмаз на воздухе сгорает при $800^{\circ}C$. Особенно интересными оказались свойства соединения $B_3N_3H_6$ (температура плавления -56° , кипения $+55^{\circ}C$). Вещество, названное боразолом, – электронный и химический аналог бензола. В 1963 г. синтезирован карборан $C_2H_2B_{10}H_{10}$ – вещество со структурой почти правильного икосаэдра (многогранник с 20-ю треугольными гранями).

Гидроксид бора (борная кислота) в воде проявляет свойства слабой кислоты ($K_1=6 \cdot 10^{-10}$), причем не из-за отщепления протонов, а благодаря присоединению гидроксида:



Наиболее широко применяется натриевая соль – бура (декагидрат тетрабората натрия):



Для бора характерны также соединения с мостиковыми пероксидными связями, например пероксоборат $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В его кристаллах есть анионы:

$[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Технический продукт содержит до 10,4% "активного кислорода", определяемого, как и в перексиде водорода. На основе пероксоборатов производят отбеливатели, "не содержащие хлор", типа "персиль", "персоль" и др.

6.2 Характеристика элементов и химические свойства алюминия, галлия, таллия, и индия

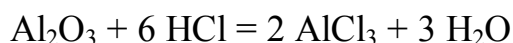
Атом алюминия значительно больше, чем бора, и меньше атома магния. На внешнем уровне у него три электрона в соответствии с конфигурацией: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Для заполнения 3p-орбитали ему не хватает пяти электронов, а для того, чтобы обнажилась устойчивая структура типа инертного газа, алюминию следует отдать 3 электрона. Из-за сравнительно малого радиуса полностью отдать все три электрона с внешнего уровня он не может: слишком велика сумма энергий ионизации $I_1 + I_2 + I_3 = 53,254$ эВ. Легче и энергетически выгоднее образовать три ковалентные связи с участием одного электрона в 3p и двух в 3s-состояниях. Однако при трех связях на внешнем уровне у алюминия будет только $6e^-(3s^2 3p^4)$, а для создания завершенной оболочки необходимо $8e^-$. Чтобы заполнить уровень, нужно перетянуть на него еще $2e^-$. Следовательно, алюминий должен проявлять акцепторные свойства. Из опытных данных следует, что он может акцептировать электроны не только извне, но и со своих же орбиталей из внутреннего 2p-подуровня. Для этого требуется некоторая затрата энергии и ее тонкое дифференцирование.

Такая особенность поведения атома алюминия позволяет проявлять каталитические свойства его соединениям в разнообразных реакциях. Например, безводный AlCl_3 способен растворяться с образованием комплексов во многих органических растворителях, молекулы которых содержат неподеленные электронные пары $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} = 2[\text{AlCl}_3 : \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

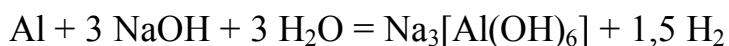
Этой особенностью хлорида и бромида алюминия объясняется их каталитическая активность в реакции Фриделя—Крафтса.

Промышленный способ получения алюминия электролизом расплава разработан в 1886 г. независимо американцем Ч.М.Холлом (1863-1914) и французом П.Эру (1863-1914). Металлический алюминий используют для тонких отражающих покрытий (оптические зеркала, теплоизолирующие полимерные пленки), в пленочных и электролитических конденсаторах, в качестве важнейшего компонента твердых ракетных топлив (до 20%), для электрических проводов, как конструкционный материал, прежде всего в авиации. Работающий на околоземной орбите телескоп-рефлектор "Хаббл" массой более 12 т использует главное стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем алюминия толщиной $7 \cdot 10^{-6}$ см (70 нм), с защитным слоем фторида магния толщиной 25 нм. На воздухе алюминий быстро покрывается пленкой оксида толщиной

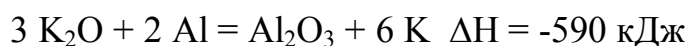
10^{-5} мм, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Однако в кислых и щелочных водных растворах, не содержащих кислорода, алюминий реагирует с водой как весьма активный металл. Кислота или щелочь нужна в начале процесса для растворения оксидной пленки:



Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой – как активный металл (стандартный потенциал -1,66 В):



Эту особенность нужно учитывать при использовании алюминия для получения водорода – обычно реакция начинается не сразу, но не прекращается и при израсходовании кислоты или щелочи в растворе, реакционный сосуд разогревается, жидкость вспенивается из-за образования объемистого осадка гидроксида. Благодаря высокой энтальпии образования оксида Al_2O_3 (-1676 кДж/моль) металлический алюминий реагирует с оксидами многих металлов, например:



Методом алюмотермии производят хром, ванадий, марганец, другие металлы. В органической химии широко используют в качестве катализаторов галогениды алюминия. Это легколетучие (кроме фторида) соединения (хлорид алюминия возгоняется уже при 180°C), бурно реагирующие с водой, поскольку заменяется окружение атома алюминия: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. В парах и органических растворителях хлориды, бромиды и иодиды алюминия существуют в виде димеров с мостиковыми галогенами (см. выше диборан). Одно из распространенных соединений алюминия – боксит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворимость его является функцией pH. При значениях $\text{pH} < 4,5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} , при $\text{pH} 5-6$ в растворе преобладают ионы $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, при $\text{pH} > 7$ в растворе преобладают ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Концентрация алюминия в поверхностных природных водах обычно колеблется в пределах $10^{-2}-10^{-1}$ мг/дм³, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм³. Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению ко многим видам водных живых организмов и человеку.

Элементы больших периодов подгруппы IIIA являются по своему строению аналогами алюминия. Существует, однако, принципиальное отличие химии галлия, индия и таллия от химии алюминия: возможность устойчивого существования соединений этих элементов со степенью окисления +1, которая не характерна для алюминия. Устойчивость этого состояния возрастает в ряду Ga—In—Tl, а для таллия она более стабильна, чем степень окисления +3. Современное объяснение такой особенности основано на концепции инертной пары s-электронов и уменьшении прочности связей нижних членов групп. Для рассмотрения надо привлечь особенность электронного состояния II группы, где появляющаяся ns^2 -электронная пара имеет довольно устойчивый характер и с трудом поддается отщеплению. Так, ртуть, несмотря на то, что это жидкий металл, окисляется с трудом из-за высокого потенциала ионизации (10,43 эВ) $6s^2$ -орбитали. У нее же впервые проявляется тенденция к существованию стабильной степени окисления +1 и иона Hg_2^{2+} . У алюминия велика разница между потенциалами ионизации первого электрона $3p^1$ (5,8 эВ) и последующих $3s^2$ ($I_2 = 18,82$ эВ, а $I_3 = 28,44$ эВ). Трудность возбуждения второго и третьего электронов у галлия, индия и таллия становится еще больше. Эти элементы стоят сразу же после переходных металлов и на них сказывается d-сжатие, т. е. электроны, заполнившие внутренние d- и f-орбитали, не увеличивают размер атомов, однако экранируют валентные электроны у атомов элементов больших периодов III A-подгруппы.

Радиусы атомов Ga, In, Tl—средние между элементами главной и побочной подгрупп II группы. Радиусы ионов меньше, чем у элементов подгруппы цинка. Поэтому по сравнению с элементами II группы у семейства галлия восстановительные свойства выше, чем у подгруппы цинка, но ниже щелочноземельных металлов; металличность выше подгруппы цинка и ниже щелочноземельных металлов. Способность к комплексообразованию

у Ga, In и Tl выражена довольно заметно. Энергия гидратации выше, а окислительно-восстановительный потенциал отрицательнее подгруппы цинка и при этом он значительно отрицательнее водородного. Поэтому элементы семейства галлия не встречаются в природе в свободном состоянии, вытесняют водород из растворов его ионов, не выделяются при электролизе водных растворов солей в отсутствие перенапряжения водорода. Радиусы атомов и ионов растут от Ga к Tl, соответственно с этим восстановительные свойства увеличиваются, увеличивается различие энергий связи s- и p-орбиталей внешнего слоя и соответственно уменьшается наиболее характерная степень окисления: для Ga и In она +3, а для Tl равна +1. Это подтверждается последовательностью в изменении основных свойств гидроксидов: Ga(OH)₃—амфотерен, In(OH)₃—слабое, слегка амфотерное основание, Tl(OH)₃—основание средней силы, а TlOH— сильное основание.

Возникновение степени окисления +3 зависит от прочности химических связей. Образование связи при помощи p-электрона у галлия и его аналогов происходит примерно с таким же энергетическим эффектом, как и у алюминия. Однако энергии, выделяющейся при таких взаимодействиях, может в ряде реакции оказаться и недостаточно для возбуждения пары s²-электронов, так как эти пары расположены по энергетическому уровню глубже, чем у алюминия. Атомы Ga, In и Tl значительны по размеру, а плотное экранирование внешних электронов внутренними приводит к тому, что все они в свободном состоянии проявляют металлические свойства. Однако в соединениях нельзя провести четкую грань между ионным и ковалентным характером химических связей. Такое положение обуславливает амфотерность соединений элементов с преобладанием металлических качеств. Галлий, как и алюминий, растворяется в щелочах: $3 \text{Ga}_2 + 18\text{H}_2\text{O} + 18\text{NaOH} = 9\text{H}_2\uparrow + 6\text{Na}_3 [\text{Ga} (\text{OH})_3]$

Как видно из уравнения, координационное число галлия большое из-за размера атома, позволяющего размещаться вокруг него шести атомам или группам. На значениях координационных чисел сказывается роль d - и f -орбиталей. Для галлия и индия типичны sp^3d^2 - и sp^3 -гибридизации, что соответствует координационным числам 6 и 4. Для таллия, кроме этого, имеются гибриды с участием f -орбитали (например, sp^3d^2f) и соответственно координационные числа 7 и 8.

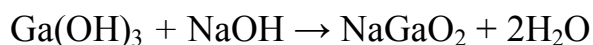
По химическому поведению галлий близок к алюминию с учетом особенностей строения внешней электронной оболочки. Подобно алюминию, галлий на воздухе покрывается плотной оксидной пленкой Ga_2O_3 и поэтому практически не изменяется. С галогенами реагирует на холоду. Образуются белого цвета соединения, молекулы которых димеризованы, например: $2GaCl_3 \leftrightarrow Ga_2Cl_6$

По отношению к воде галлий вполне устойчив. В соляной и серной кислотах растворяется хорошо, хуже – в азотной и хлорной. Реакция с серной кислотой имеет особенность: выделяющаяся сера окутывает поверхность галлия плотной пленкой и препятствует его дальнейшему растворению:
 $2Ga + 4H_2SO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + S\downarrow + 4H_2O$

Гидроксид галлия амфотерен

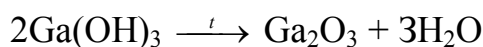


раствор

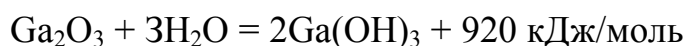


расплав

Из гидроксида прокаливанием можно получить оксид



который легко растворяется в воде



Прямым синтезом могут быть получены сульфид Ga_2S_3 , а также являющиеся полупроводниками фосфид GaP , арсенид GaAs , ак-тимонид GaSb . Водородсодержащие соединения галлия хотя и существуют, но они неустойчивы и по поведению похожи на водородсодержащие соединения алюминия.

Соли галлия хорошо растворимы в воде, а в твердом виде сильно гидратированы $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и т. д. При нейтрализации кислых растворов солей они гидролизуются с выделением осадка $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Хлорид галлия из-за высокой ковалентности связи в расплаве тока не проводит. Все галогенопроизводные элемента склонны к реакциям комплексообразования, при которых его координационное число равно шести.

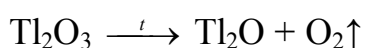
Индий и таллий—довольно тяжелые металлы серебристо-белого цвета (плотность индия $7,31 \text{ г/см}^3$, а таллия $11,85 \text{ г/см}^3$). На воздухе индий покрывается плотной и прочной оксидной пленкой, а таллий медленно окисляется и поэтому его хранят под слоем кипяченой дистиллированной воды или покрывают лаком. Оба металла мягкие и хрупкие с хорошей электрической проводимостью. При прокаливании энергично соединяются с кислородом и серой. С галогенами—хлором и бромом они реагируют уже при обычной температуре, а с иодом при небольшом нагревании. Для индия и таллия известны два ряда соединений, соответствующих степеням окисления +3 и +1. Желтый оксид In_2O_3 может быть получен взаимодействием простых веществ, а коричневый Tl_2O_3 при окислении таллия озоном

$$2\text{Tl} + \text{O}_3 = \text{Tl}_2\text{O}_3$$

В воде оксиды практически нерастворимы, но способны растворяться в кислотах



В щелочах взаимодействие идет труднее и образуются комплексные соединения $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6]$ или $\text{Na}[\text{Tl}(\text{OH})_4]$. Причем Tl_2O_3 не растворяется, а лишь пептизируется, дробясь на отдельные агрегаты типа $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, оксиды амфотерны, но кислотный характер у них выражен слабее, чем у соответствующих соединений алюминия и галлия. Гидроксиды $\text{In}(\text{OH})_3$ и $\text{Tl}(\text{OH})_3$ – нерастворимые в воде студенистые осадки неопределенного состава получают из солей действием щелочи. У гидроксида индия основные свойства преобладают над кислотными, а у гидроксида таллия кислотная функция практически отсутствует. Соединения таллия (III) сильнейшие окислители, так как он стремится перейти в степень окисления +1, для которой известны многочисленные соединения таллия. Соединения индия (I) неустойчивы и являются сильными восстановителями. При взаимодействии с кислородом таллий образует смесь двух оксидов Tl_2O и Tl_2O_3 . При 90°C оксид таллия (III) начинает отделять кислород и получается оксид таллия (I) черного цвета:



По химическому поведению таллий (I) похож одновременно и на щелочные металлы и на серебро. Так, соли TlCl , TlBr , TlI и Tl_2S труднорастворимы. TlOH —сильное основание, хорошо растворимое в воде. Подобно щелочным металлам, он способен образовывать полииодиды, полисульфиды и алкоголяты.

В настоящее время широко применяется в электронике (светодиоды и др.) в виде арсенида галлия. Галогениды таллия используются в качестве оптических материалов в инфракрасной спектроскопии (KRS-5, оранжевые кристаллы состава 42% мольн. TlBr -58% TlI), в приборах ночного видения и т.п.

6.3 Содержание в живом организме и биологическое действие

Человеческий организм "не уважает" элементы IIIA группы: концентрация бора и алюминия в человеке не превышает $10^{-5}\%$, а галлия, индия и таллия – еще меньше. При этом алюминий – самый распространенный металл в земной коре (8,13% по массе). Алюминий способствует эпителизации кожи и костных тканей, активизирует ряд пищеварительных ферментов. Суточная потребность в алюминии взрослого человека 30-50 мг. Общее содержание алюминия в суточном смешанном рационе составляет 80 мг. В повседневной жизни мы получаем его в основном из хлебопродуктов. Чай может содержать алюминия от 20 до 200 раз больше, чем вода, на которой он приготовлен. К источникам алюминия относятся вода, атмосферный воздух, лекарственные препараты, алюминиевая посуда (есть данные, что после термической обработки в такой посуде содержание алюминия в пище возрастает), дезодоранты и пр. С водой поступает не более 5 - 8% от суммарно поступающего в организм человека количества алюминия. Совместный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил величину переносимого суточного потребления (ПСП) на уровне 1 мг/кг веса. То есть суточное потребление алюминия взрослым человеком может достигать 60-90 мг, хотя на практике редко превышает 35-49 мг и сильно зависит от индивидуальных особенностей организма и режима питания.

Метаболизм алюминия у человека изучен недостаточно, однако известно, что неорганический алюминий плохо всасывается и большая часть его выводится с мочой. Алюминий обладает низкой токсичностью для лабораторных животных. Тем не менее, отдельные исследования показывают, что токсичность алюминия проявляется во влиянии на обмен веществ, в особенности минеральный, на функцию нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки – их размножение и рост. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорб-

цию фосфора, одновременно в 10-20 раз увеличивается содержание алюминия в костях, печени, семенниках, мозге и в паращитовидной железе. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического действия относят нарушение двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции. В некоторых исследованиях алюминий связывают с поражениями мозга, характерными для болезни Альцгеймера (в волосах больных наблюдается повышенное содержание алюминия). Однако имеющиеся на данный момент у Всемирной Организации Здравоохранения эпидемиологические и физиологические данные не подтверждают гипотезу о причинной роли алюминия в развитии болезни Альцгеймера. Поэтому ВОЗ не устанавливает величины концентрации алюминия по медицинским показателям, но в то же время наличие в питьевой воде до 0,2 мг/л алюминия обеспечивает компромисс между практикой применения солей алюминия в качестве коагулянтов и органолептическими параметрами питьевой воды.

Лекция 7 Общая характеристика металлов. Особенности химических свойств S-элементов I и II групп

7.1 Общая характеристика металлов

7.2 Особенности химических свойств S-элементов I группы и их физиологическое действие

7.3 Особенности химических свойств S-элементов II группы и их физиологическое действие

7.1 Общая характеристика металлов

Л.Полинг писал: "Металл можно определить как вещество, хорошо проводящее электричество и теплоту, отличающееся характерным блеском,

который называется металлическим; из металлов можно ковать листы (благодаря особому свойству – ковкости) и вытягивать проволоку (благодаря пластичности); дополнительно можно отметить, что электропроводность таких веществ возрастает с понижением температуры (таблица 7.1). Можно утверждать, что одной из характерных особенностей металла является то, что каждый атом имеет много соседних атомов; число кратчайших расстояний между атомами превышает число валентных электронов".

Наиболее ковкий и пластичный металл – золото. Из него получают полупрозрачную (голубоватую на просвет) фольгу толщиной 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку диаметром 0,002 мм и длиной 3420 м. Радиус атома кислорода равен 75 пм, а иона O^{2-} составляет 132 пм. Соотношение размеров благоприятствует образованию пероксидов и надпероксидов щелочных металлов.

Таблица 7.1 – Свойства простых веществ s-элементов I группы

| | Температура плавления, °С | Темпера- тура ки- пения, °С | Радиус атома, пм (10^{-12} м) | Радиус иона Э^+ , пм | Плотность, г/см ³ |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------|
| Li | 180 | 1345 | 155 | 68 | 0,53 |
| Na | 98 | 883 | 189 | 98 | 0,97 |
| K | 64 | 774 | 236 | 133 | 0,86 |
| Rb | 38,4 | 688 | 248 | 149 | 1,53 |
| Cs | 28,4 | 678 | 268 | 165 | 1,88 |

В таблице 7.2 приведена относительная активность металлов.

Металлические литий, натрий и калий **получают** электролизом расплава солей (хлоридов), а рубидий и цезий – восстановлением в вакууме при нагревании их хлоридов кальцием:

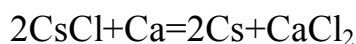
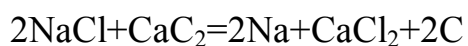


Таблица 7.2 – Относительная активность распространенных металлов

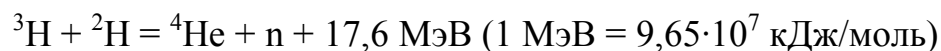
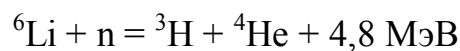
| | | |
|---|---------------------------------|--|
| Оксиды не восстанавливаются водородом | K Ba Sr Ca Na Li | Реагируют с холодной водой с выделением водорода |
| | Mg Al Mn Zn Cr | Реагируют с водяным паром с выделением водорода |
| Оксиды восстанавливаются до металла водородом | Fe Cd | Реагируют с кислотами с выделением водорода |
| | Co Ni Sn Pb | |
| Оксиды разлагаются при нагревании | H Sb As Bi Cu | Оксиды получают косвенными методами |
| | Hg Ag Pd Pt Au | |

В небольших масштабах используется также вакуум-термическое получение натрия и калия:



Активные щелочные металлы выделяются в вакуум-термических процессах благодаря своей высокой летучести (их пары удаляются из зоны реакции).

В СССР пригодная для военного применения водородная бомба (РДС-6, мощность 400 кт) взорвана 12.08.1953 г. – на полгода раньше, чем в США. Ее основной заряд – дейтерид лития-6 ${}^6\text{Li}^2\text{H}$ (7,3% легкого изотопа в природном литии). Под действием нейтронов плутониевого "запала" литий превращается в тритий:



На 8 г дейтерида лития выделяется $2,16 \cdot 10^9$ кДж, а 1 килотонна (10^3 т) тритила соответствует примерно $4,2 \cdot 10^9$ кДж или 15,5 г дейтерида лития.

Электронная конфигурация атома $1s^2 2s^1$. Появление нового энергетического уровня, на котором у атома лития всего один электрон, определяет весь характер и поведение элемента. У него самый большой во 2-м периоде атомный радиус, что облегчает отрыв валентного электрона ($I=5,4$ эВ) и возникновение иона Li^+ со стабильной конфигурацией инертного газа (гелия). Следовательно, его соединения образуются с передачей электрона от лития к другому атому и возникновением ионной связи с небольшой долей ковалентности. Литий типичный металлический элемент. В виде вещества это щелочной металл. От других членов I группы он отличается малыми размерами и наименьшей, по сравнению с ними, активностью. В этом отношении он напоминает расположенный по диагонали от Li элемент II группы—магний. В растворах ион Li^+ сильно сольватирован; его окружают несколько десятков молекул воды. Литий по величине энергии сольватации — присоединения молекул растворителя, стоит ближе к протону, чем к катионам щелочных металлов.

Малый размер иона Li^+ , высокий заряд ядра и всего два электрона, создают условия для возникновения вокруг этой частицы довольно значительного поля положительного заряда, поэтому в растворах к нему притягивается значительное число молекул полярных растворителей и его координа-

ционное число велико, способен образовывать значительное число литий-органических соединений.

Натрием начинается 3-й период, поэтому у него на внешнем уровне всего $1e^-$, занимающий $3s$ -орбиталь. Радиус атома Na — наибольший в 3-м периоде. Эти две особенности определяют характер элемента. Его электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Энергетические характеристики s -орбитали внешнего слоя и электронов предвнешнего сильно различаются. Потенциал ионизации I_1 невелик и поэтому из атома Na легко образуется ион Na^+ , но второй потенциал $I_2 = 47,3$ эВ весьма значителен и является самым большим среди I_2 атомов 3-го периода. Следовательно, образование двухзарядного иона при химических взаимодействиях невозможно и единственная степень окисления натрия +1. Электроотрицательность его очень мала, поэтому в соединениях натрия присутствует только в виде положительно заряженного иона и придает химической связи ионный характер. По размеру ион Na^+ значительно больше, чем Li^+ , и сольватация Na^+ не так велика. Однако в растворе в свободном виде он не существует.

Физиологическое значение ионов K^+ и Na^+ связано с их различной адсорбируемостью на поверхности компонентов, входящих в состав земной коры. Соединения натрия лишь незначительно подвержены адсорбции, в то время как калия прочно удерживаются глиной и другими веществами. Мембраны клеток, являясь поверхностью раздела клетка - среда, проницаемы для ионов K^+ , вследствие чего внутриклеточная концентрация K^+ значительно выше, чем ионов Na^+ . В то же время в плазме крови концентрация Na^+ превышает содержание в ней калия. С этим обстоятельством связывают возникновение мембранного потенциала клеток. Ионы K^+ и Na^+ одни из основных компонентов жидкой фазы организма. Их соотношение с ионами Ca^{2+} строго определено, а его нарушение приводит к патологии. Введение ионов Na^+ в организм не оказывает заметного вред-

ного влияния. Повышение же содержания ионов K^+ вредно, но в обычных условиях рост его концентрации никогда не достигает опасных величин. Влияние ионов Rb^+ , Cs^+ , Li^+ еще недостаточно изучено.

Из различных поражений, связанных с применением соединений щелочных металлов, чаще всего встречаются ожоги растворами гидроксидов, пероксидами и соединениями, образующими при гидролизе растворов щелочей. Действие щелочей связано с растворением в них белков кожи и образованием щелочных альбуминатов. Щелочь вновь выделяется в результате их гидролиза и действует на более глубокие слои организма, вызывая появление язв. Ногти под влиянием щелочей становятся тусклыми и ломкими. Поражение глаз, даже очень разбавленными растворами щелочей, сопровождается не только поверхностными разрушениями, но нарушениями более глубоких участков глаза (радужной оболочки) и приводит к слепоте. При гидролизе амидов щелочных металлов одновременно образуется щелочь и аммиак, вызывающие трахеобронхит фибринозного типа и воспаление легких.

Калий был получен Г. Дэви практически одновременно с натрием в 1807 г. при электролизе влажного гидроксида калия. От названия этого соединения - «едкое кали» и получил свое наименование элемент. Свойства калия заметно отличаются от свойств натрия, что обусловлено различием величин радиусов их атомов и ионов. В соединениях калия связь более ионная, а в виде иона K^+ он обладает меньшим поляризующим действием, чем натрий, из-за больших размеров. Природная смесь состоит из трех изотопов ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K . Один из них ^{40}K - радиоактивен и определенная доля радиоактивности минералов и почвы связана с присутствием этого изотопа. Его период полураспада велик—1,32 млрд. лет. Определить присутствие калия в образце довольно легко: пары металла и его соединения окрашивают пламя в фиолетово-красный цвет. Спектр элемента довольно прост и

доказывает наличие $1e^-$ на 4s-орбитали. Изучение его послужило одним из оснований для нахождения общих закономерностей в строении спектров.

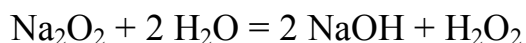
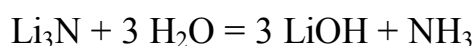
В 1861 г. при исследовании соли минеральных источников спектральным анализом Роберт Бунзен обнаружил новый элемент. Его наличие доказывалось темно-красными линиями в спектре, которых не давали другие элементы. По цвету этих линий элемент и был назван рубидием (rubidus—темно-красный). В 1863 г. Р. Бунзен получил этот металл и в чистом виде восстановлением тартрата рубидия (виннокислой соли) сажей. Особенностью элемента является легкая возбудимость его атомов. Электронная эмиссия у него появляется под действием красных лучей видимого спектра. Это связано с небольшой разницей в энергиях атомных 4d и 5s-орбиталей. Из всех щелочных элементов, имеющих стабильные изотопы, рубидию (как и цезию) принадлежит один из самых больших атомных радиусов и маленький потенциал ионизации. Такие параметры определяют характер элемента: высокую электроположительность, чрезвычайную химическую активность, низкую температуру плавления (39°C) и малую устойчивость к внешним воздействиям.

Открытие цезия, как и рубидия, связано со спектральным анализом. В 1860г. Р.Бунзен обнаружил две яркие голубые линии в спектре, не принадлежащие ни одному известному к тому времени элементу. Отсюда произошло и название «цезиус» (caesius), что значит небесно – голубой. Это последний элемент подгруппы щелочных металлов, который ещё встречается в измеримых количествах. Наибольший атомный радиус и наименьшие первые потенциалы ионизации определяют характер и поведение этого элемента. Он обладает ярко выраженной электроположительностью и ярко выраженными металлическими качествами. Стремление отдать внешний 6s-электрон приводит к тому, что все его реакции протекают исключительно бурно. Небольшая разница в энергиях атомных 5d- и 6s-орбиталей

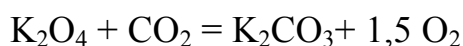
обуславливает легкую возбудимость атомов. Электронная эмиссия у цезия наблюдается под действием невидимых инфракрасных лучей (тепловых). Указанная особенность структуры атома определяет хорошую электрическую проводимость тока. Все это делает цезий незаменимым в электронных приборах. В последнее время все больше внимания уделяется цезиевой плазме как топливу будущего и в связи с решением проблемы термоядерного синтеза.

На воздухе литий активно реагирует не только с кислородом, но и с азотом и покрывается пленкой, состоящей из Li_3N (до 75%) и Li_2O . Остальные щелочные металлы образуют пероксиды (Na_2O_2) и надпероксиды (K_2O_4 или KO_2).

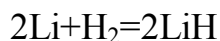
Перечисленные вещества реагируют с водой:



Для регенерации воздуха на подводных лодках и космических кораблях, в изолирующих противогазах и дыхательных аппаратах боевых пловцов (подводных диверсантов) использовалась смесь "оксон":

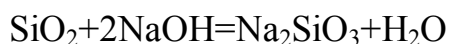


В настоящее время это стандартная начинка регенерирующих патронов изолирующих противогазов для пожарных. Щелочные металлы реагируют при нагревании с водородом, образуя гидриды:



Гидрид лития используется как сильный восстановитель.

Гидроксиды щелочных металлов разъедают стеклянную и фарфоровую посуду, их нельзя нагревать и в кварцевой посуде:



Гидроксиды натрия и калия не отщепляют воду при нагревании вплоть до температур их кипения (более 1300⁰С). Некоторые соединения натрия называют **содами**:

а) кальцинированная сода, безводная сода, бельевая сода или просто сода – карбонат натрия Na_2CO_3 ;

б) кристаллическая сода – кристаллогидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

в) двууглекислая или питьевая – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ;

г) гидроксид натрия NaOH называют каустической содой или каустиком.

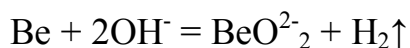
Свойства простых веществ S-элементов II группы представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Свойства простых веществ S – элементов II группы

| | Температура плавления, ⁰ С | Температура кипения, ⁰ С | Радиус атома, пм (10^{-12} м) | Радиус иона Э^{2+} , пм |
|-----------|--|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Be | 1284 | 2970 | 113 | 34 |
| Mg | 650 | 1120 | 160 | 74 |
| Ca | 850 | 1487 | 197 | 104 |
| Sr | 770 | 1368 | 215 | 120 |
| Ba | 710 | 1635 | 221 | 138 |

Бериллий, так же как и литий, относится к числу s-элементов. Четвертый электрон, появляющийся в атоме Be, помещается на 2s-орбитали. Энергия ионизации бериллия выше, чем у лития, из-за большего заряда ядра. Эффективный заряд ядра, влияющий на четвертый s-электрон, равен $z_{\text{эфф}}=1,66$. В результате взаимодействия ядра с электронным окружением атом становится меньше ($R_{\text{Be}}=1,11\text{A}$). Удалить электроны с 2s-орбитали не просто: первый потенциал ионизации почти в два раза больше, чем у ли-

тия, а второй потенциал так высок (18,2 эВ), что существование иона Be^{2+} (с полной потерей двух электронов) практически невозможно. Даже в соединениях с фтором связи Be—F в значительной степени ковалентны, не говоря уже о связях с другими элементами. Следовательно, степень окисления +2, приписываемая ему, величина условная. Для образования ковалентных связей бериллию необходимо разъединение (распаривание) $2s$ -электронов. Чтобы это произошло, один из них должен перейти на более высокую $2p$ -орбиталь. Таким образом, когда атом бериллия переходит в такое состояние, его два электрона занимают две эквивалентные sp -гибридизованные орбитали. Несмотря на то что связи бериллия в основном ковалентны даже в простых солях, все же был оценен его примерный ионный радиус $R^{2+}_{\text{Be}} \approx 0,31 \text{ \AA}$. Это меньше, чем у атома водорода и иона H^+ , и, следовательно, создает значительное поле положительного заряда и делает его способным прочно связывать анион кислорода, даже отнимая его у гидроксил-иона:



В сильных основаниях он образует ион-бериллат BeO^{2-}_2 . Следовательно, бериллий—металл, но его соединения обладают амфотерностью. Бериллий, хотя и металл, но значительно менее электроположительный, по сравнению с литием. Он способен отдавать электроны, но ни в одной кристаллической решетке не существует в виде двухзарядного иона даже в твердых BeO и BeF_2 . Для него обычны ковалентные связи и комплексы как катионного, так и анионного типа Na_2BeS_2 , $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$ или BeSiS_3 , $\text{Be}[\text{SiF}_6]$. И в том и в другом случае координационное число бериллия равно 4, что служит экспериментальным подтверждением возможности sp -гибридизации.

Высокой энергией ионизации атома бериллий заметно отличается от остальных элементов ПА-подгруппы (магния и щелочноземельных металлов). Его химия во многом сходна с химией алюминия (диагональное сход-

ство). Таким образом, это элемент с наличием у его соединений амфотерных качеств, среди которых преобладают все же основные.

Электронная конфигурация Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ по сравнению с натрием имеет одну существенную особенность: двенадцатый электрон помещается на 2s-орбитали, где уже имеется $1e^-$. Взаимное экранирование двух электронов, находящихся на одной и той же орбитали, невелико. Следовательно, должно резко возрасти влияние ядра, что, в свою очередь, приведёт к сжатию атома – уменьшению его радиуса. Действительно, $Z_{\text{эфф Mg}} = 2,25$, а $Z_{\text{эфф Na}} = 1,84$ и атомный радиус магния $R_{\text{Mg}} = 0,16\text{Å}$ под влиянием ядра стал значительно меньше, чем у натрия ($R_{\text{Na}} = 0,19\text{Å}$). Приблизившиеся к ядру электроны оторвать труднее и поэтому увеличился потенциал ионизации. Однако второй потенциал ионизации в три раза меньше, чем у натрия, и может, следовательно, реализоваться состояние Mg^{2+} . Такой ион обладает значительным поляризующим действием и способен к образованию как ионных, так и ковалентно-полярных связей, а за счёт своей свободной 3d-орбитали еще и донорно-акцепторных. Именно поэтому магний, используя четырёхлепестковые 3d-орбитали (совершенно пустые), входит в четырёхпиррольное кольцо порфирина и образует систему хлорофилла.

Ионы магния и кальция совместно с K^+ и Na^+ - незаменимые элементы жизнедеятельности любой клетки. Их соотношение в организме должно быть строго определённым. Ионы магния участвуют в деятельности ферментов (например, карбоксилазы), кальция – в построении скелета и обмена веществ. Повышение содержания кальция улучшает усвоение пищи. Кальций возбуждает и регулирует работу сердца. Его избыток резко усиливает деятельность сердца. Магний играет отчасти роль антагониста кальция. Введение ионов Mg^{2+} под кожу вызывает наркоз без периода возбуждения, паралич мышц, нервов и сердца. Попадая в рану в форме металла, он вызывает долго незаживающие гнойные процессы. Оксид магния в лёг-

ких вызывает так называемую литейную лихорадку. Частый контакт поверхности кожи с его соединениями приводит к дерматитам. Самые широко используемые в медицине соли кальция: сульфат CaSO_4 и хлорид CaCl_2 . Первый используется для гипсовых повязок, а второй применяется для внутривенных вливаний и как внутреннее средство. Он помогает бороться с отёками, воспалениями, аллергией, снимает спазмы сердечно – сосудистой системы, улучшает свертываемость крови.

Все соединения бария, кроме BaSO_4 , ядовиты. Вызывают менингоэнцефалит с поражением мозжечка, поражение гладких сердечных мышц, паралич, а в больших дозах – дегенеративные изменения печени. В малых же дозах соединения бария стимулируют деятельность костного мозга.

При введении в желудок соединений стронция наступает его расстройство, паралич, рвота; поражения по признакам сходны с поражениями от солей бария, но соли стронция менее токсичны. Особую тревогу вызывает появление в организме радиоактивного изотопа стронция ^{90}Sr . Он исключительно медленно выводится из организма, а его большой период полураспада и, следовательно, длительность действия могут служить причиной лучевой болезни.

Радий опасен для организма своим излучением и огромным периодом полураспада ($T_{1/2} = 1617$ лет). Первоначально после открытия и получения солей радия в более или менее чистом виде его стали использовать довольно широко для рентгеноскопии, лечения опухолей и некоторых тяжёлых заболеваний. Теперь с появлением других более доступных и дешёвых материалов применение радия в медицине практически прекратилось. В некоторых случаях его используют для получения радона и как добавку в минеральные удобрения.

В атоме кальция завершается заполнение 4s-орбитали. Вместе с калием он образует пару s-элементов четвертого периода. Различие между энерги-

ей внешнего подуровня и нижележащими настолько велико, что кальций, кроме состояния +2, никаких устойчивых степеней окисления не имеет. В последнее время стали известны соединения CaCl и CaF , в которых степень окисления кальция +1, но эти вещества еще очень слабо изучены. Увеличение заряда приводит к более прочному стягиванию внешнего электронного слоя, так что размер атома уменьшается по сравнению с калием почти на 0,5 Å. По величинам радиусов атома и иона кальций ближе к натрию, чем к калию (диагональное сходство). Создаваемое ядром атома потенциальное поле приводит к тому, что ион кальция сильно притягивает от молекулы H_2O группу OH и вследствие этого протон от H_2O легко отделяется. Ион Ca^{2+} имеет радиус 0,94 Å, что значительно меньше, чем у K^+ (2,23 Å), поэтому Ca^{2+} поляризуется значительно меньше. Гидроксид кальция довольно сильное основание. Таким образом, даже у кальция — наименее активного из всех щелочноземельных металлов — характер связи в соединениях ионный.

Название этого элемента ассоциируется с радиоактивной опасностью, так как близость свойств кальция и стронция позволяют Sr активно участвовать в обмене веществ и вместе с кальцием откладываться в костной ткани. Опасность, однако, представляет не природный стронций, состоящий из смеси четырех изотопов 84, 86, 87 и 88, а искусственно получаемые радиоактивные изотопы этого элемента. Особенно ^{90}Sr , образующейся в результате цепной ядерной реакции. Период его полураспада 27,7 года, он β -излучатель и потоки его электронов активно воздействуют на живую ткань организма. Соединения же нерадиоактивного стронция совершенно безвредны (как и кальция) для человека и животных. Для растений они ядовиты.

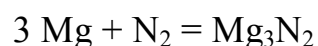
По своим характеристикам стронций занимает промежуточное положение между кальцием и барием. Его первый и второй потенциалы

ионизации невелики и составляют соответственно 5,7 и 11,03 эВ. Для него известно существование только нона Sr^{2+} . Хотя для образования такого иона требуется в два раза больше энергии, чем для Sr^+ , она компенсируется за счет энергии образования ионных соединений. Ион Sr^{2+} исключительно стабилен, так как имеет электронную оболочку инертного газа.

Свойства бария наиболее близки к свойствам щелочных металлов. Структура атома бария такова, что первый потенциал ионизации (5,21 эВ) расположен между значениями для лития и натрия. Однако ион Ba^+ пока не обнаружен, так как при реакциях удаляются от атома сразу же два электрона с $6s^2$ -орбитали. Суммарный потенциал ионизации ($I_1 + I_2$) невелик и равен 9,95 эВ. Образующийся Ba^{2+} -ион ($R_{\text{ион}} = 1,29 \text{ \AA}$) поляризует анионы слабо, поэтому в соединениях бария связи ионного типа, а его комплексные ионы неустойчивы.

Бериллий и магний широко используют в сплавах. Бериллиевые бронзы – упругие сплавы меди с 0,5-3% бериллия; в авиационных сплавах (плотность 1,8) содержится 85-90% магния ("электрон"). Бериллий отличается от остальных металлов IIА группы – не реагирует с водородом и водой, зато растворяется в щелочах, поскольку образует амфотерный гидроксид:

$\text{Be} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$. Магний активно реагирует с азотом:



В таблице 7.4 приведена растворимость гидроксидов элементов II группы.

Таблица 7.4 – Растворимость гидроксидов S-элементов II группы

| | Растворимость, моль/л (20 ⁰ С) | Растворимость, г/л |
|---------------------------|---|---------------------|
| Be(OH)₂ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Mg(OH)₂ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2,9 \cdot 10^{-2}$ |
| Ca(OH)₂ | $2 \cdot 10^{-2}$ | 1,5 |
| Sr(OH)₂ | $7 \cdot 10^{-2}$ | 8,5 |
| Ba(OH)₂ | $2 \cdot 10^{-1}$ | 34,2 |

Традиционная техническая проблема – **жесткость воды**, связанная с наличием в ней ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Из гидрокарбонатов и сульфатов на стенках нагревательных котлов и труб с горячей водой оседают карбонаты магния и кальция и сульфат кальция. Особенно мешают они работе лабораторных дистилляторов.

S-элементы в живом организме выполняют важную биологическую функцию. В таблице 7.5 приведено их содержание.

Таблица 7.5 – Содержание S-элементов в организме человека

| Элемент | Содержание, % |
|-----------|---------------|
| Li | 10^{-4} |
| Na | 0,08 |
| K | 0,23 |
| Rb | 10^{-5} |
| Cs | 10^{-4} |
| Be | 10^{-7} |
| Mg | 0,027 |
| Ca | 1,4 |
| Sr | 10^{-3} |
| Ba | 10^{-5} |

Во внеклеточной жидкости содержится в 5 раз больше ионов натрия, чем внутри клеток. Изотонический раствор ("физиологическая жидкость") содержит 0,9% хлорида натрия, его применяют для инъекций, промывания ран и глаз и т.п. Гипертонические растворы (3-10% хлорида натрия) используют как примочки при лечении гнойных ран ("вытягивание" гноя). 98% ионов калия в организме находится внутри клеток и только 2% во внеклеточной жидкости. В день человеку нужно 2,5-5 г калия. В 100 г кураги до 2 г калия. В 100 г жареной картошки – до 0,5 г калия. Во внутриклеточ-

ных ферментативных реакциях АТФ и АДФ участвуют в виде магниевых комплексов.

Бериллий образует гораздо более прочные комплексы с производными фосфорной кислоты, чем магний, поэтому соли бериллия ядовиты. Ежедневно человеку требуется 300-400 мг магния. Он попадает в организм с хлебом (90 мг магния на 100 г хлеба), крупой (в 100 г овсяной крупы до 115 мг магния), орехами (до 230 мг магния на 100 г орехов). Кроме построения костей и зубов на основе гидроксилапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, катионы кальция активно участвуют в свертывании крови, передаче нервных импульсов, сокращении мышц. В сутки взрослому человеку нужно потреблять около 1 г кальция. В 100 г твердых сыров содержится 750 мг кальция; в 100 г молока – 120 мг кальция; в 100 г капусты – до 50 мг.

Лекция 8 Общая характеристика d-элементов I группы

8.1 Характеристика d-элементов I группы

8.2 Химические свойства простых веществ d-элементов

8.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы меди

8.1 Характеристика d-элементов I группы

К элементам группы I В относятся медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au). Эти элементы в своем периоде являются предпоследними d-элементами и вроде бы должны на предпоследнем d-подуровне иметь по 9 электронов. Однако вследствие устойчивости d^{10} -конфигурации энергетически более выгодным оказывается переход (проскок) одного s-электрона на d-подуровень. Поэтому электронная валентная конфигурация этих атомов такова: $(n - 1)d^{10}nS^1$ (таблица 8.1).

Таблица 8.1 – Основные параметры атомов d-элементов I группы

| | Валентная структура | Радиус атома r_a, нм | $E_{\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+}$, эВ. | Радиус иона $r_{\text{Э}^+}$, нм | $E_{\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}}$ эВ. | $E_0, \text{В}$ $\text{Э}^+ + 1e \rightarrow \text{Э}^0$ |
|-----------|----------------------------|--|--|--|--|---|
| Cu | $3d^{10}4s^1$ | 0,128 | 7,73 | 0,098 | 20,29 | 0,52 |
| Ag | $4d^{10}5s^1$ | 0,144 | 7,57 | 0,113 | 21,5 | 0,799 |
| Au | $5d^{10}6s^1$ | 0,144 | 9,23 | 0,137 | 20,5 | 1,692 |

Как видно из таблицы, закономерности изменения основных параметров атомов обычные для подгруппы d-элементов, а именно: радиус атома сверху вниз в подгруппе увеличивается, но незначительно и у Ag и Au одинаков; энергия ионизации ($E_{\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+}$) атома сверху вниз в подгруппе в целом увеличивается, поэтому химическая активность и восстановительные свойства уменьшаются. Самый сильный восстановитель (и самый активный металл) – это Cu, хотя тоже - слабый восстановитель. Стандартный электродный потенциал атомов (E_0) больше нуля, поэтому H_2 из кислот они не вытесняют и в ряду стандартных электродных потенциалов металлов все находятся после водорода.

В то же время d-подуровень предвнешнего уровня хотя и завершен, но не может считаться вполне стабилизированным и способен к отдаче одного или двух электронов. И действительно, вторая энергия ионизации ($E_{\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}}$) намного меньше, чем у щелочных металлов (у лития ее значение равно 75,5 эВ), поэтому Cu, Ag, Au могут проявлять С.О. не только +1, но и +2, +3. При этом наиболее характерная С.О. для Cu равна +2, для Ag равна +1 и для Au равна +3.

Особая устойчивость С.О. = +1 у серебра объясняется большой устойчивостью конфигурации $4d^{10}$, так как эта конфигурация образуется уже у палладия Pd, предшествующего серебру в таблице Менделеева Д.И.

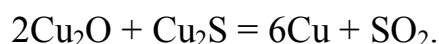
Содержание Cu, Ag, Au в земной коре невелико: содержание меди равно 0,01% (масс), серебра $10^{-5}\%$ (масс) и золота $5 \cdot 10^{-7}\%$ (масс). Все они встречаются в свободном состоянии в виде самородков, так как малоактивны.

Медь в земной коре встречается в основном в виде сульфидных руд: главные минералы халькопирит (медный колчедан) CuFeS_2 , медный блеск Cu_2S , ковеллин CuS , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$.

Самой важной серебряной рудой является аргентит (серебряный блеск) Ag_2S . В качестве примеси Ag входит в медные и свинцовые руды, из них добывают примерно 80% Ag.

Золото почти исключительно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. В малых количествах Au есть в сульфидных рудах железа, свинца и меди. Следы его открыты в морской воде.

Для получения меди чаще применяют пиро- и гидрометаллургические процессы. Пирометаллургические методы: из сернистых руд окислением получают оксиды меди, которые затем восстанавливаются, реагируя с избытком сульфида:

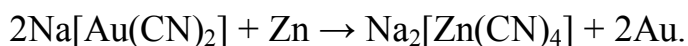
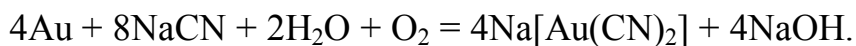


Получается медь чистоты 99,3 – 99,6% Cu. Для получения меди более высокой чистоты проводят электролитическое рафинирование электролизом CuSO_4 с медным анодом.

Гидрометаллургические методы получения меди основаны на растворении медных минералов в разбавленных растворах H_2SO_4 или NH_3 , а затем из полученных растворов медь вытесняют железом или выделяют электролизом.

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой водой. Этот метод отделения от пустой породы основан на большой разности плотностей Au и песка (SiO_2). Часто промывку совмещают с растворением золота в жидкой ртути с последующей разгонкой амальгамы.

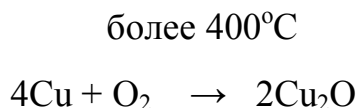
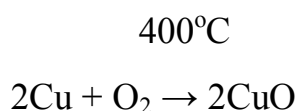
Лучшим методом отделения золота от пустой породы является цианидный метод. Он основан на растворении золота в растворе NaCN за счет окисления O₂ воздуха и перехода в анионный комплекс Na[Au(CN)₂] с последующим вытеснением золота из полученного раствора цинком:



8.2 Химические свойства простых веществ d-элементов

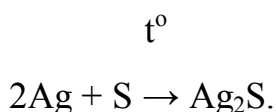
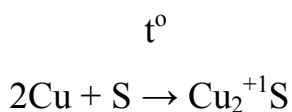
Медь, серебро, золото известны с доисторических времен, мягкие блестящие металлы: медь имеет красную окраску, серебро – белую, золото – желтую. Все они, особенно золото, характеризуются исключительной пластичностью (могут получаться в виде тончайшей проволоки или фольги). Все они обладают высокой электро- и теплопроводностью, причем серебро – самый электропроводный из всех металлов. Имеют высокие температуры плавления и кипения. Образуют сплавы, особенно со ртутью.

Химическая активность меди, серебра и золота невелика и уменьшается в этом ряду. С кислородом реагирует лишь Cu, при этом при 400°C образуется CuO, при более высокой температуре – Cu₂O:



Au и Ag не реагируют с O₂ даже при нагревании.

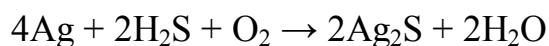
При нагревании Cu и Ag реагируют с серой:



Вследствие окисления медь на воздухе покрывается плотной зелено-серой пленкой основного карбоната меди:

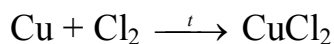


При наличии в воздухе H_2S серебро покрывается черным налетом Ag_2S :



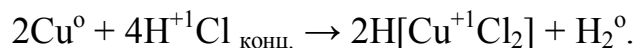
С водородом и водой Cu , Ag , Au не реагируют:

Легче всего эти металлы реагируют с галогенами. Ag , Au реагируют с галогенами при нагревании. При нагревании компактная медь сгорает в атмосфере Cl_2 , реакция с Ag и Au идет очень медленно.



(AgCl , AuCl_3 , то есть в самой характерной С.О.).

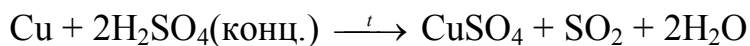
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов медь, серебро, золото находятся после водорода, поэтому водород не вытесняет из растворов кислот и кислоты могут окислять их только за счет аниона. Поэтому HCl и разбавленная H_2SO_4 на них не действуют. Исключение представляет взаимодействие Cu с очень концентрированной HCl , так как в результате комплексообразования потенциал Cu сильно сдвигается в сторону отрицательных значений (то есть Cu как бы уже до H стоит в ряду стандартных электродных потенциалов):



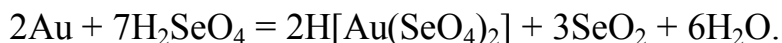
Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:



Cu и Ag растворяются в азотной кислоте и при нагревании реагируют с концентрированной H_2SO_4 :



Золото с этими кислотами не реагирует. Золото растворяется в горячей концентрированной H_2SeO_4 , являющейся сильным окислителем:



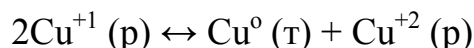
Золото растворяется в царской водке и в насыщенном хлором растворе HCl . В обоих случаях окисление идет за счет атомов хлора и образования анионного комплекса:



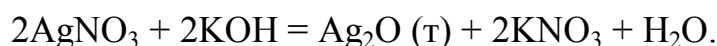
В отсутствие окислителей Cu , Ag , Au устойчивы к щелочам.

8.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы меди

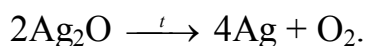
Атомам меди, серебра, золота в С.О. = +1 соответствует электронная конфигурация $(n - 1)d^{10}nS^0$. Эта степень окисления (С.О.) характерна для серебра. У меди и особенно у золота эта С.О. проявляется реже. В водных растворах Au^+ и Cu^+ в виде простых растворимых солей нестойки и как правило диспропорционируют, то есть в растворе устанавливаются равновесия:



Оксиды: Cu_2O , Ag_2O , Au_2O образуются косвенно. Так как гидроксиды ЭОН – нестойкие соединения, поэтому при попытке их получения по обменным реакциям выделяются оксиды Cu_2O , Au_2O и Ag_2O :



При 300°C Ag_2O разлагается:



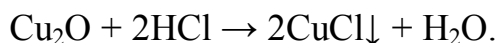
Cu_2O непрочен и при увеличении температуры от 200 до 375°C диспропорционирует $\text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{Cu}$.

Все оксиды Э₂O амфотерны. Кислотная природа оксидов Э₂O проявляется при растворении в горячих концентрированных растворах щелочей, при этом по-

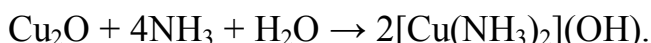
лучаются купраты (1) или куприты, аргентаты (1) или аргентиты и аураты (1) или ауриты.



Основной характер Э₂O проявляется с кислотами с образованием солей:

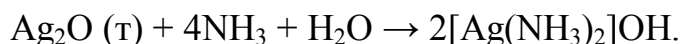
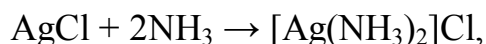


Оксиды Э₂O легко растворяются в растворе NH₃:

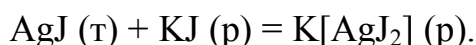
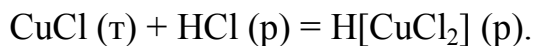


Бинарные соединения Cu(I), Ag(I) и Au(I) – твердые кристаллические солеподобные вещества, в большинстве не растворяются в воде. Плохо растворяются галогениды (кроме AgF), оксиды, цианиды, сульфиды и др.

Э(1) образуют много комплексных соединений, причем наиболее устойчивы цианидные комплексы. Для Э(1) аквакомплексы малостойки и кристаллогидраты не характерны, но для Cu(1) и Ag(1) устойчивы аммиакаты типа [Э(NH₃)₂]⁺. Поэтому большинство соединений Cu(1), Ag(1) легко растворяются в присутствии аммиака:



Нерастворимые в воде и кислотах галогениды ЭHal довольно значительно растворяются в концентрированных растворах галогеноводородных кислот или основных галогенидов (то есть в избытке Hal⁻), что связано с образованием комплексов.

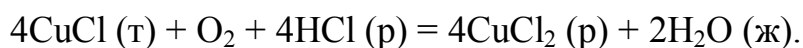


Cu₂S + 3K₂S → 2K₃[CuS₂], то есть нерастворимые в воде цианиды ЭCN, сульфиды Э₂S и др. ведут себя аналогично.

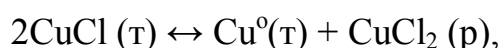
Соединения Ag⁺ легко восстанавливаются до Ag⁰, то есть Ag⁺ - сильный окислитель:

$\text{НСОН} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ОН} \rightarrow \text{НСООН} + 2\text{Ag} + 4\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (реакция «серебряного зеркала»).

Наоборот, большинство соединений $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Au}(\text{I})$ легко окисляются (даже O_2 воздуха), переходя в устойчивые $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Au}(\text{III})$:



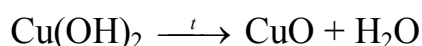
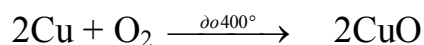
Для соединений $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Au}(\text{I})$ характерны реакции диспропорционирования:



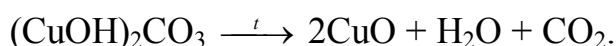
Соединения $\text{Au}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{II})$ практически неизвестны.

Поэтому рассмотрим лишь соединения $\text{Cu}(\text{II})$.

Оксид CuO – черное кристаллическое вещество, получается по реакциям:



Удобно CuO получать термическим разложением основного карбоната меди (есть в природе):



Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – твердое вещество голубого цвета, получается по обменной реакции: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$.

И оксид CuO , и гидроксид $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не растворяются в воде. Оба амфотерны с преобладанием основных свойств, но и основные свойства выражены слабо. Оба легко растворяются в кислотах, образуя в воде голубые аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. При растворении солей меди (II) в воде тоже образуются голубые аквакомплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Комплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет голубую окраску, поэтому растворы солей меди (II) и большинство кристаллогидратов тоже имеют голубую окраску:

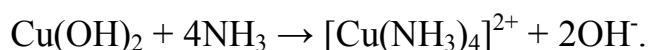
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (безводный CuSO_4 – бесцветен).

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется при нагревании в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов:



Гидролиз солей: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ и по аниону: $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{OH}^-$.

Кроме аква- и гидроксокомплексов медь (II) образует и другие комплексные соединения. Так, CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяются в растворе аммиака с образованием темно-синего раствора, обусловленного комплексом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



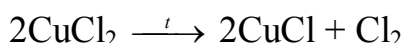
Из других катионных комплексов меди (II) очень характерны комплексы с азотсодержащими лигандами. Кроме NH_3 , лигандами могут быть органические молекулы с группой NH_2 (этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ и аминокислоты

R—CH—COOH), с которыми образуются хелатные комплексы.



Хелатный комплекс образуется легко: $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, где en – этилендиамин.

Соединения $\text{Cu}(\text{II})$ устойчивее, чем одновалентные соединения $\text{Cu}(\text{I})$. Так, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разлагается на CuO и H_2O лишь при нагревании. Разложение CuF_2 и CuCl_2 протекает соответственно при 950 и 500°C:



Однако CuJ_2 неустойчив, поэтому при получении CuJ_2 по обменной реакции идет окислительно-восстановительная реакция:



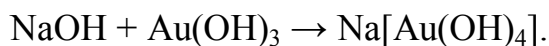
Соединения Э(III) характерны для золота. Из бинарных соединений золота известны Au_2O_3 (черно-бурый), AuF_3 , AuCl_3 , AuBr_3 , Au_2S_3 .

Основным исходным веществом для получения других соединений золота является AuCl_3 , который получается по реакции

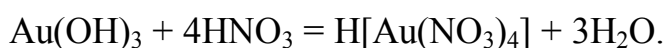
$$t = 200^\circ$$



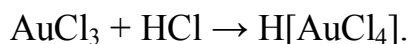
Гидроксид $\text{Au}(\text{OH})_3$ – красно-коричневое твердое вещество, в воде не растворяется. Галогениды, оксид и гидроксид $\text{Au}(\text{III})$ – амфотерные соединения с преобладанием кислотных свойств:



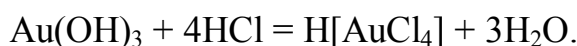
Даже растворение в кислотах гидроксида золота (III) происходит за счет образования анионных комплексов:



Кислотный характер галогенидов $\text{Au}(\text{III})$ проявляется в их исключительной способности давать галогеноаураты (III) $\text{M}^+[\text{AuHal}_4]$, большинство из которых хорошо растворяются в воде:



$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ – золотохлористоводородная кислота, обычно получается по реакциям: $\text{Au} + \text{царская водка} \rightarrow \text{см. выше}$, или



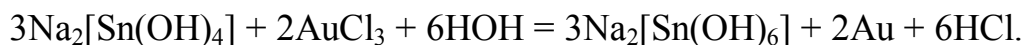
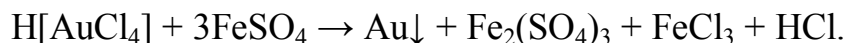
($\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ или $\text{Au}(\text{OH})_3$ – золотая кислота, а $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – золотая соль).

Особая склонность золота (III) к образованию анионных комплексов проявляется и при гидролизе его тригалидов:



Все соединения золота легко разлагаются при нагревании с образованием металлического золота. Соединения $\text{Au}(\text{III})$ являются сильными окисли-

телями, восстанавливаются легче, чем соединения серебра (I). Так, в водном растворе быстро идут реакции:



Золото обнаружено в тканях организма и крови, но биологическая роль не до конца выяснена. Соединения золота предложены в качестве средств против туберкулеза и проказы. Большое количество золота идет на изготовление зубных протезов.

Биологическое действие меди

Общее содержание меди в организме человека составляет 100-150 мг. В печени взрослых людей содержится в среднем 35 мг меди на 1 кг сухого веса. Поэтому печень можно рассматривать как "депо" меди в организме. В печени плода содержится в десятки раз больше меди, чем в печени взрослых. В хрусталике глаза медь составляет 0,4 мг на 100 г свежего вещества. В крови - примерно 1 мг/ 1 литр. В эритроцитах медь находится в соединении с белком стромы, а не в гемоглобине. Содержание меди в крови ритмически меняется в течение суток: максимум меди отмечается в полдень, минимум - в полночь. Увеличение содержания меди в сыворотке крови наблюдается при инфекционных болезнях, при некоторых формах цирроза печени. У некоторых моллюсков кровь не красная, а бледно-голубая, поскольку ее пигментом является гемоцианин (0,15-0,26% меди). Медь необходима для процессов гемоглобинообразования и не может быть заменена никаким другим элементом. Медь способствует переносу железа в костный мозг и превращению его в органически связанную форму. Медь стимулирует созревание ретикулоцитов и превращение их в эритроциты. Медь входит в состав окислительных ферментов, участвуя в тканевом дыхании. Медь также участвует в процессах роста и размножения, участвует в процессах пигментации, так как входит в состав меланина. Потребность в меди

у взрослого человека составляет 2 мг в день (около 0,035 мг/ 1 кг веса). Потребность грудного младенца достигает 0,1 мг/ 1 кг массы тела. Небольшое содержание меди в молоке (0,12-0,5 мг/литр) недостаточно для грудного ребенка, поэтому важно раннее введение в рацион растительных соков, богатых медью. Всасывание меди происходит в верхних отделах кишечника, отсюда соединения меди поступаю в печень. Основным путем выведения меди является кишечник. С калом выводится в среднем 85% меди. С мочой здоровый человек за сутки выделяет 0,009-0,008мг меди. При недостатке меди в организме наблюдаются задержка роста, анемия, дерматозы, депигментация волос, частичное облысение, потеря аппетита, сильное исхудание, понижение уровня гемоглобина, атрофия сердечной мышцы.

Лекция 9 Общая характеристика d-элементов II группы

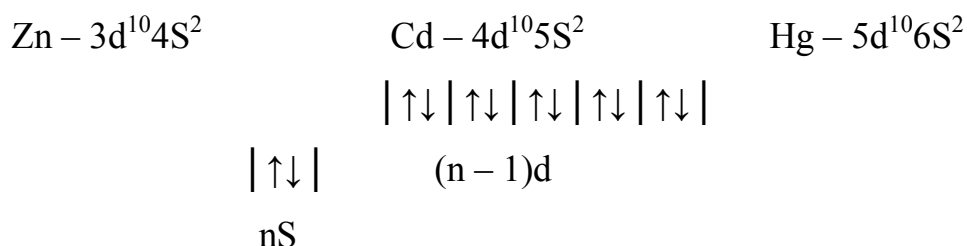
9.1 Характеристика d-элементов II группы

9.2 Химические свойства простых веществ

9.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы цинка

9.1 Характеристика d-элементов II группы

К элементам группы II В относятся цинк (Zn), кадмий (Cd), ртуть (Hg). Все эти элементы – металлы и являются d-элементами, так как у них застраивается электронами d-подуровень предвнешнего уровня. Электронная конфигурация внешнего уровня и d-подуровня предвнешнего уровня:



Каждый из этих элементов в своем периоде является последним элементом d-семейства, поэтому d-подуровень предвнешнего уровня полностью заполнен и устойчив. Поэтому в образовании химических связей могут участвовать только два S-электрона внешнего уровня. В соединениях цинк и кадмий имеют степень окисления +2 (ZnO, CdS), а ртуть имеет степени окисления, равные +1 и +2 ($\text{Hg}^{+2}\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_2^{+1}\text{Cl}_2$). В таблице 9.1 приведены основные параметры атомов d-элементов.

Таблица 9.1 – Параметры атомов d-элементов II группы

| | Радиус атома r_a , нм | Радиус иона $r_{\text{Э}^{2+}}$, нм | $E_{\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+}$ эВ | $E_{\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+}}$ эВ | E_0 , в | Ar |
|-----------|-----------------------------------|--|---|--|-----------|-----------|
| Zn | 0,139 | 0,083 | 9,39 | 17,96 | -0,76 | 65,4 |
| Cd | 0,156 | 0,099 | 8,99 | 16,90 | -0,40 | 112,4 |
| Hg | 0,160 | 0,112 | 10,43 | 18,75 | +0,8 5 | 200,6 |

Как видно из таблицы, закономерности изменения основных параметров такие же, как и для d-элементов других групп, а именно: радиусы атомов (r_a) и ионов ($r_{\text{Э}^{2+}}$) в подгруппе цинка сверху вниз увеличиваются, но незначительно и у кадмия и ртути радиусы атомов почти одинаковые; так как от цинка к ртути размер атома почти не изменяется, а масса атома и число электронов существенно возрастают (у ртути атомная масса Ar в 3 раза больше, чем у цинка), поэтому происходит уплотнение электронной структуры атома и оторвать электрон от атома ртути труднее, чем от атома цинка, поэтому значение энергии ионизации ($E_{\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+}$) сверху вниз в подгруппе увеличивается; если значение энергии ионизации возрастает сверху вниз, то химическая активность металлов от цинка к ртути уменьшается; ёстандартный электродный потенциал (E_0) возрастает от цинка к ртути, то

есть цинк будет проявлять наиболее сильные восстановительные свойства, а ртуть будет самым слабым восстановителем. Кроме того, электродные потенциалы цинка и кадмия отрицательны, а у ртути электродный потенциал положительный (+0,85 в), поэтому цинк и кадмий способны вытеснять водород из растворов кислот, а ртуть водород из кислот не вытесняет.

Большинство простых растворимых соединений цинка и кадмия являются ионными соединениями. Однако некоторые соли кадмия и особенно ртути в водных растворах значительно менее диссоциированы, чем это обычно для солей типа ЭХ₂. Например, HgCl₂, Hg(CN)₂ практически не проводят электрический ток в растворе, так как диссоциируют на ионы в очень малой степени, что объясняется сильной поляризующей способностью иона Hg²⁺ и как следствие этого исключительной склонностью ртути к образованию ковалентных связей.

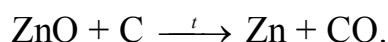
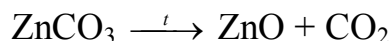
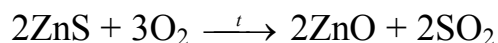
Ионы Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ образуют многочисленные комплексные соединения. При этом для цинка характерно координационное число (к.ч.) равное 4,6, для кадмия наиболее характерно к.ч. = 6, а для ртути к.ч. = 2, 4, 6.

Цинк и ртуть известны давно и применялись еще в древности. Кадмий был открыт в XIX веке.

По распространенности в природе эти элементы располагаются в ряд: Zn, Cd, Hg. Общее содержание цинка в земной коре составляет 0,01% (масс), кадмия – 10⁻⁵% (масс) и ртути – 10⁻⁶% (масс). Ртуть встречается в самородном состоянии (в виде простого вещества).

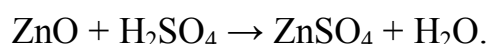
Важнейшие минералы в земной коре: HgS – киноварь, CdS – гринокит, ZnS – цинковая обманка, ZnCO₃ – галмей. Отметим, что минералы кадмия не образуют самостоятельных месторождений, а сопутствуют цинковым и свинцовым рудам.

Получают цинк обжигом природного сульфида цинка или разложением галмея до оксида цинка с последующим восстановлением оксида коксом (углем):



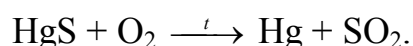
Аналогично из CdS получают кадмий.

Для получения чистого цинка оксид цинка, полученный обжигом сульфида цинка, обрабатывают серной кислотой:

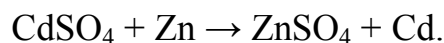


Полученный сульфат цинка подвергают электролизу, при этом цинк получается на катоде.

При обжиге киновари HgS сразу получается металлическая ртуть, так как оксид ртути HgO – термически нестойкое соединение:



Кадмий получают также вытеснением его из растворов солей цинком:



В виде простых веществ цинк, кадмий и ртуть – белые металлы с синеватым или серебристым блеском. Во влажном воздухе они постепенно покрываются оксидными пленками и теряют блеск. Все три металла легкоплавки, а ртуть в обычных условиях жидкая. Электропроводность цинка составляет 30%, а теплопроводность составляет 64% от соответствующих характеристик серебра. У кадмия и ртути эти свойства выражены значительно слабее.

Ртуть обладает способностью растворять многие металлы с образованием амальгам. Хорошо растворяются в ртути металлы, расположенные в таблице Менделеева Д.И. вблизи ртути: чем дальше вправо смещен металл, тем хуже он растворяется в ртути. Например, щелочные и щелочноземельные металлы, серебро, золото, кадмий, свинец, олово хорошо растворяются в ртути. Напротив, железо, кобальт, марганец амальгам не образуют. Амальгамы в обычных условиях – это жидкие, тестообразные или твердые системы. Представляют они собой, главным образом, растворы металлов. Однако в этих растворах нередко образуются химические соединения ртути с металлами. Амальгамы олова и серебра применяются при пломбировании зубов. Амальгама натрия применяется в качестве восстановителя.

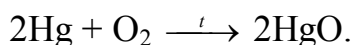
9.2 Химические свойства простых веществ

В сухом воздухе при обычных условиях Zn, Cd, Hg практически не изменяются. Во влажном воздухе они покрываются оксидными пленками, которые предохраняют их от дальнейшего окисления.

При нагревании цинк и кадмий энергично окисляются (сгорают), образуя соответствующие оксиды:



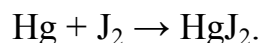
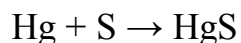
Ртуть окисляется кислородом воздуха при продолжительном нагревании (350°C):



При нагревании цинк и кадмий энергично окисляются серой и галогенами:

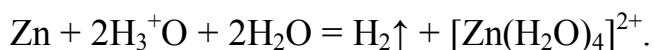
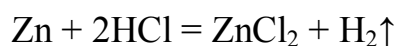


Ртуть с мелкораздробленной серой и йодом реагирует даже без нагревания:



Считают, что повышенная химическая активность ртути обусловлена ее жидким агрегатным состоянием, облегчающим протекание реакций.

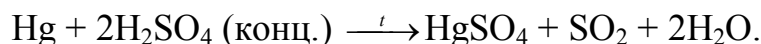
Цинк и кадмий в ряду стандартных электродных потенциалов расположены до водорода, а ртуть – после водорода. Поэтому Zn, Cd способны вытеснять водород из растворов. Однако с водой при обычных условиях они не реагируют, поскольку их поверхность покрыта нерастворимой оксидной пленкой. В разбавленных же кислотах цинк и кадмий растворяются, причем кадмий менее энергично, чем цинк:



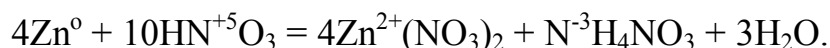
Ртуть растворяется только в кислотах, являющихся сильными окислителями за счет своего аниона – HNO_3 , H_2SO_4 (конц.) и др. При этом получают как производные ртути (II), так и ртути (I). Например, при действии на ртуть концентрированной HNO_3 получается $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, а при действии на избыток ртути разбавленной холодной азотной кислоты (в более мягких условиях) получается $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:



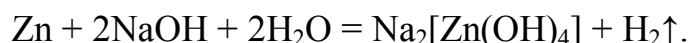
Концентрированная H_2SO_4 растворяет ртуть при нагревании:



Цинк и кадмий также растворяются в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 и восстанавливают их более глубоко. Цинк, например, очень разбавленную HNO_3 восстанавливает до иона аммония NH_4^+ :



Цинк при нагревании растворяется в концентрированных растворах щелочей:



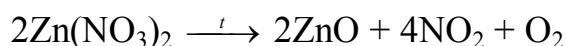
Кадмий и ртуть со щелочами не взаимодействуют.

9.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы цинка

Оксиды цинка, кадмия и ртути – твердые вещества. ZnO – белый, CdO – бурый. Окраска HgO зависит от степени измельченности и может изменяться от желтой до красной. Все эти оксиды можно получить непосредственно из простых веществ.



Кроме того, ZnO и CdO можно получить разложением гидроксидов и термически нестойких солей:

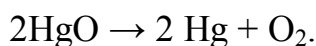


Оксид $\text{Hg}(\text{II})$ можно получить подщелачиванием растворов солей ртути:



Термическая стабильность оксидов от ZnO к HgO резко уменьшается. Если ZnO распадается на простые вещества при 1950°C , то HgO – при 400°C :

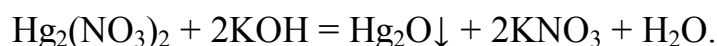
400°



Есть также оксид ртути (I) Hg_2O – это черное твердое вещество, термически очень нестойкое и уже при обычной температуре диспропорционирует на металлическую ртуть и HgO :



Получают его подщелачиванием растворов солей ртути (I):



В воде ZnO , CdO , HgO практически не растворяются.

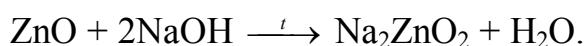
В ряду $\text{ZnO} \rightarrow \text{CdO} \rightarrow \text{HgO}$ усиливаются основные свойства оксидов. Если ZnO амфотерен, то HgO проявляет только основной характер. Все три оксида легко растворяются в кислотах с образованием солей:



В концентрированных растворах щелочей растворяется только ZnO :

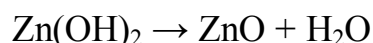


При сплавлении с твердой щелочью образуется цинкат щелочного металла:



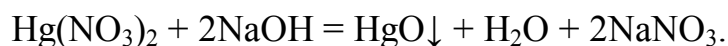
Оксид ртути (I) Hg_2O тоже в воде не растворяется. Проявляет свойства основных оксидов: $\text{Hg}_2\text{O} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Гидроксиды цинка, кадмия и ртути – термически нестабильные соединения. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ разлагается при 125°С:



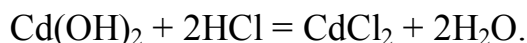
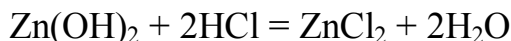
Гидроксиды ртути (I) и (II) не существуют.

Получают гидроксиды цинка и кадмия подщелачиванием растворов их солей. $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$. Из растворов солей ртути в этих условиях выделяется оксид:



$\text{Zn}(\text{OH})_2$ (белого цвета) и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в воде практически не растворяются.

Оба гидроксида легко реагируют с кислотами:



В растворах щелочей легко растворяется $\text{Zn}(\text{OH})_2$, проявляя амфотерный характер:



$\text{Cd}(\text{OH})_2$ кислотные свойства проявляет в жестких условиях – растворяется при длительном кипячении в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксокадматов:



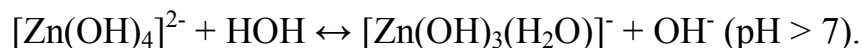
Соли цинка, кадмия и ртути.

Цинк образует два ряда солей: катионные соли (ZnSO_4 , ZnCl_2) и анионные соли $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ и т.д. Так как $\text{Zn}(\text{OH})_2$ проявляет слабые основные и кислотные свойства, то его соли подвергаются гидролизу; при этом сильнее подвергаются гидролизу анионные соли, так как кислотные свойства $\text{Zn}(\text{OH})_2$ выражены слабее основных свойств.

Гидролиз ZnCl_2 :

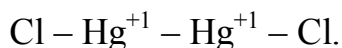


Гидролиз $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$:



Большинство солей Zn, Cd, Hg бесцветны. Растворимость хлоридов, бромидов и иодидов в ряду Zn – Cd – Hg уменьшается. Соли слабых кислот (карбонаты, сульфиды и др.), как правило, плохо растворимы в воде. Большинство солей ртути (I) малорастворимы в воде. Хорошо растворяется в воде $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Все соли ртути (I) содержат частицу Hg_2^{2+} , поэтому в

этих соединениях ртуть двухвалентна, а степень окисления ртути равна +1. Например, хлорид ртути (I) или каломель имеет следующую структуру:



Соединения ртути (II) – сильные окислители, из их растворов легко восстанавливается металлическая ртуть: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}^0$.

Соединения ртути (I) проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

$\text{Hg}^{+1}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}^0_2 = 2\text{Hg}^{+2}\text{Cl}^{-1}_2$; в этой реакции Hg_2Cl_2 – восстановитель.

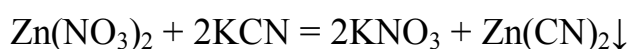
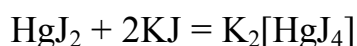
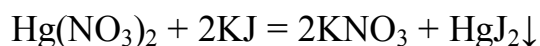
$\text{Hg}^{+1}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{+2}\text{Cl}_2 = 2\text{Hg}^0 + \text{Sn}^{+4}\text{Cl}_4$; в этой реакции Hg_2Cl_2 – окислитель.

Комплексные соединения цинка, кадмия, ртути

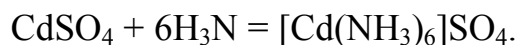
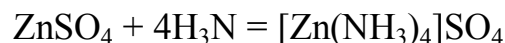
Способность цинка и его аналогов к комплексообразованию определяется, во-первых, наличием у атомов и ионов этих металлов свободных валентных орбиталей и, во-вторых, способностью d-электронов предпоследнего уровня этих элементов участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с лигандами. При этом по мере увеличения размеров орбиталей от цинка к ртути электроно-донорная способность их возрастает, поэтому прочность однотипных комплексов от цинка к ртути увеличивается.

При растворении солей Э(II) в воде или при взаимодействии оксидов ЭО и гидроксидов Э(OH)₂ с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При растворении Zn, ZnO, Zn(OH)₂ в растворах щелочей образуются гидроксокомплексы $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

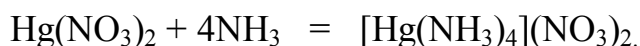
Могут образовываться комплексы, в которых лигандами являются ионы CN⁻, J⁻, Cl⁻ и другие:



Из катионных комплексов наиболее устойчивы аминокомплексы, легко образующиеся действием аммиака на растворы солей:



Комплексные аммиакаты ртути образуются только при большом избытке H_3N и в присутствии солей аммония: NH_4Cl



Для соединений ртути при их взаимодействии с аммиаком типичнее не продукты присоединения NH_3 , а продукты замещения водорода в аммиаке на ртуть:



Биологическое действие цинка.

В организме человека содержится 1,8 г ($2,4 \cdot 10^{-3}\%$) цинка, $7 \cdot 10^{-5}\%$ кадмия, $2 \cdot 10^{-5}\%$ ртути, $10^{-4}\%$ меди, $10^{-6}\%$ серебра, $10^{-5}\%$ золота. По своей роли уникальны цинк и медь: здоровье зависит от строгого соблюдения их баланса - опасны недостаток и избыток этих элементов. Цинк играет в организме человека не менее важную роль, чем железо. Карбоангидраза - фермент, являющийся цинкопротеидом. Цинк находится в нем в 0,33-0,34%. Карбоангидраза содержится в эритроцитах крови всех животных и человека. В 1л крови млекопитающих - примерно 1 г карбоангидразы. Наличие этого фермента дает организму возможность освобождаться от избытка CO_2 . Цинк оказывает влияние на активность половых и гонадотропных гормонов гипофиза. Цинковые соли усиливают лютеинизирующую и ослабляют фолликулостимулирующую активность гипофизарных препаратов. Цинк усиливает также и тиреотропное действие гипофизарных экстрактов. Цинк входит в состав кристаллического инсулина, который в настоящее время применяется больше, чем аморфный инсулин, так как оказывает менее резкий гипогликемический эффект. Цинк увеличивает актив-

ность ферментов: фосфатаз кишечной и костной, катализирующих гидролиз. Тесная связь цинка с гормонами и ферментами объясняет его влияние на углеводный, жировой и белковый обмен веществ, на окислительно-восстановительные процессы, на синтетическую способность печени. По новым исследованиям цинк обладает липотропным эффектом, т.е. способствует повышению интенсивности распада жиров, что проявляется уменьшением содержания жира в печени. Кроме того, отмечено, что ткань злокачественных новообразований захватывает больше цинка, чем нормальная ткань. Всасывание цинка происходит в верхнем отделе тонкого кишечника. Процессу мешают карбонаты, с которыми цинк образует труднорастворимые соли. Даже при питании продуктами, богатыми цинком, не удается повысить содержание цинка в крови. Поступающий в кровь цинк задерживается в основной массе печени. Отложение цинка в печени доходит до 500-600 мг/1 кг веса. Затем цинк отлагается преимущественно в мышцах и костной системе. Выделение из организма происходит в основном через кишечник. Суточная потребность человека в цинке составляет 12-16 мг для взрослых и 4-6 мг для детей. Наибольшая потребность в цинке имеет место в периоды бурного роста и полового созревания. Цинк находится во всех растениях. Наиболее богаты цинком дрожжи, пшеничные, рисовые и ржаные отруби, зерна злаков и бобовых, какао. Наибольшее количество цинка содержат грибы - в них содержится 130-202,3 мг на 1 кг сухого вещества. В луке - 100,0 мг, в картофеле - 11,3 мг. Молоко бедно цинком: женское содержит 1,3-1,4 мг в 1 л, козье и коровье - от 2,3 до 3,9 мг в 1 л. При дефиците цинка наблюдается задержка роста, перевозбуждение нервной системы и быстрое утомление. Поражение кожи напоминает пеллагрозный дерматит. Гистологическое исследование показывает гиперкератинизацию, утолщение эпидермиса, отек кожи, слизистых оболочек рта и пищевода. Недостаточность цинка приводит к бесплодию. В основе цинковой недос-

таточности лежат изменения углеводного и азотистого обмена, нарушение химизма тканей. Недостаток цинка отражается на продолжительности жизни. Экспериментально доказано, что крысы, получавшие достаточное количество витаминов, но находившиеся на безцинковой диете, погибали.

Лекция 10 Общая характеристика d-элементов IV, V групп

10.1 Химические свойства d-элементов IV группы

10.2 Химические свойства d-элементов V группы

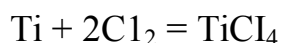
10.1 Химические свойства d-элементов IV группы

Титан, цирконий и гафний представляют очень большой интерес в связи с тем, что их восстановительная активность весьма сильно зависит от температуры. При обычных температурах титан, цирконий и гафний имеют чрезвычайно низкую восстановительную активность и обладают высокой коррозионной устойчивостью в большинстве агрессивных сред. С повышением температуры восстановительная активность металлов растет и у титана при температуре его плавления является одной из самых высоких среди металлов.

Отношение к элементарным веществам. Элементарные вещества по их отношению к титану, цирконию и гафнию разделяют на четыре группы. К первой группе относят галогены и халькогены, образующие с этими металлами соединения ионного или ковалентного характера, не растворимые или ограниченно растворимые в металлах. Ко второй группе относят водород, элементарные вещества группы азота, углерода, бора и большинство металлов II-групп, взаимодействующие с этими металлами с образованием соединений интерметаллидного характера и ограниченных твердых растворов. В третью группу входят металлы — ближайшие соседи титана,

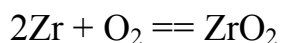
циркония и гафния по периодической системе справа, образующие с ними непрерывные твердые растворы, и, наконец, в четвертую — благородные газы, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные (кроме скандия) металлы, не взаимодействующие с титаном, цирконием и гафнием.

Со всеми галогенами титан, цирконий и гафний способны реагировать с образованием тетрагалидов, например:



При температурах выше 300°C реакции идут энергично. Фтор и хлор с этими металлами начинают взаимодействовать уже на холоду.

На воздухе при обычной температуре титан, цирконий и гафний весьма устойчивы. Взаимодействие с кислородом с образованием диоксидов начинается только при высокой температуре: титан бурно реагирует с кислородом воздуха при 1200—1300°C, а цирконий при 600 – 700°C:



Эти реакции сопровождаются ярким свечением. В атмосфере чистого кислорода горение происходит при 400—500°C. Очень бурно цирконий и титан взаимодействуют с кислородом воздуха в расплавленном состоянии.

Сера при обычной температуре не действует на металлы. При высокой температуре расплавленная и парообразная сера реагирует с металлами с образованием сульфидов, особенно энергично с расплавленным титаном и цирконием.

При обычной температуре по отношению к азоту титан, цирконий и гафний вполне устойчивы, однако при высоких температурах проявляют исключительную способность реагировать с ним. Достаточно заметить, что титан и цирконий способны гореть в атмосфере азота. Особенно бурно взаимодействуют с азотом расплавленные титан, цирконий и гафний. В результате взаимодействия металлов с азотом образуются нитриды $2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$, которые с металлами дают ряд твердых растворов.

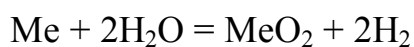
Титан, цирконий и гафний обладают интересным свойством поглощать значительные количества водорода. Так, каждый грамм-атом титана и циркония может поглотить почти 2 г-ат водорода. С повышением температуры растворимость водорода в металлах уменьшается.

С углеродом титан, цирконий и гафний реагируют с образованием карбидов.

Отношение к воде. Вода при обычной температуре не действует на титан, цирконий и гафний. Кипящая вода взаимодействует с порошкообразными металлами с выделением водорода:

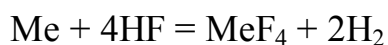


При этом на поверхности компактной массы металлов образуется гидроксидная пленка, предотвращающая действие воды на остальную массу металла. При 600—800°C водяные пары разлагаются металлами с выделением водорода и образованием диоксидов



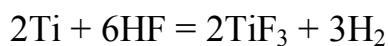
Отношение к галогенным соединениям. На титан, цирконий и гафний по-разному действуют галоводороды, соли-галиды и кислотообразующие галиды.

Газообразный фтороводород действует на титан, цирконий и гафний при нагревании с образованием тетрафторидов:

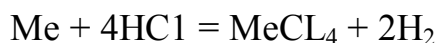


Безводный жидкий фтороводород образует на поверхности металлов плотную пленку тетрафторида, защищающую от дальнейшего действия фтороводорода на более глубокие слои.

Водные растворы плавиковой кислоты являются одним из наиболее активных растворителей металлов. Так, например, с титаном происходит бурное взаимодействие со вспениванием (даже при 1%-ной концентрации HF):



Сухой хлороводород действует на металлы при температуре выше 300°C:



Концентрированная соляная кислота растворяет титан с образованием трихлорида и выделением водорода, но на цирконий и гафний заметно не действует.

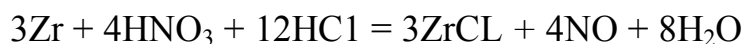
Различные ионные галиды, как правило, не действуют на титан, цирконий и гафний. Растворы же кислых фторидов, а также расплавленные фториды при высокой температуре заметно реагируют с металлами.

Все кислотообразующие галиды, если только теплота их образования не превышает теплоты образования тетрагалидов титана, циркония и гафния, реагируют с этими металлами лишь при высокой температуре с образованием тетрагалидов.

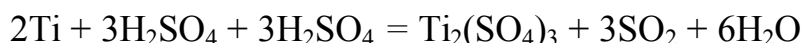
Отношение к кислородным кислотам. Действие азотной кислоты на титан, цирконий и гафний зависит от состояния поверхности металла. При гладкой поверхности металлы оказываются вполне стойкими в азотной кислоте любой концентрации и при различных температурах вследствие образования защитной пленки. Цели у титана защитное действие оксидной пленки нарушается, что наблюдается при ее механическом удалении или же при шероховатой поверхности металла, то азотная кислота растворяет его и на холоду и при нагревании, окисляя до титановой кислоты, а сама восстанавливается преимущественно до окиси азота (концентрированная — до двуокиси):



Царская водка растворяет все три металла:



При действии разбавленной серной кислоты на холоду на титан также образуется оксидная пленка, препятствующая его растворению. Разбавленная серная кислота при нагревании, а 50%-ная при любой температуре растворяет титан с образованием сульфатов и выделением водорода. Концентрированная серная кислота восстанавливается титаном при нагревании до двуокиси серы:



На цирконий и гафний серная кислота не действует.

Отношение к кислородным соединениям металлов. С оксидами металлов титан и цирконий вступают в обратимые реакции при высокой температуре:



При сплавлении титана и циркония с нитратами, сульфатами или хлоратами в присутствии щелочей происходит окисление металлов до степени окисления +4.

Растворы солей кислородных кислот на холоду не оказывают действия на титан, цирконий и гафний.

Оксиды и гидроксиды

Из оксидов титана, циркония и гафния устойчивыми являются только диоксиды, в которых степень окисления этих элементов равна четырем. Диоксиды существуют в различных кристаллических формах. Аморфные диоксиды представляют собой белые порошкообразные вещества.

По химическому характеру диоксиды титана, циркония и гафния являются амфотерными с преобладанием, однако, основных свойств, которые усиливаются в ряду $\text{TiO}_2\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$. В этом же направлении ослабевают окислительные свойства, выраженные очень слабо даже у двуокиси титана.

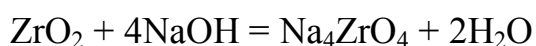
Числовые значения свойств диоксидов приведены в таблице 10.1.

Таблица 10.1 – Свойства диоксидов титана, циркония и гафния

| Соединения | Теплота образования, кДж/моль | Плотность, г/см ³ | Температура, °С | |
|------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|---------|
| | | | плавления | кипения |
| TiO ₂ | 944,6 | 4,218 | 1842 | 2670 |
| ZrO ₂ | 1092,0 | 5,68 | 2710 | 4300 |
| HfO ₂ | 1133,9 | 9,68 | 2811 | - |

В связи с этим, а также с нерастворимостью в воде и многих других растворителях диоксиды титана, циркония и гафния следует считать веществами сравнительно инертными. Это отчасти объясняется полимерностью диоксидов, которая обуславливает также их тугоплавкость и нелетучесть. С соответствующими элементарными металлами диоксиды образуют фазы переменного состава, основу которых составляют низшие оксиды и ограниченные твердые растворы.

В воде диоксиды не растворяются и с ней не взаимодействуют. С разбавленными растворами кислот диоксиды не реагируют. Очень медленно реакция идет лишь с кипящей плавиковой и концентрированной серной кислотами. Со щелочами и с основными оксидами диоксиды титана и циркония (а также гафния) взаимодействуют при сплавлении с образованием титанатов и цирконатов (гафнатов) соответствующих металлов:



Гидроксиды титана, циркония и гафния в зависимости от условий получения имеют неодинаковые состав, строение и свойства. Обычно щелочи осаждают из кислых растворов, содержащих четырехвалентный титан, гидроксид Ti(OH)₄ (наиболее часто в виде гидратов), называемый обычно титановой ортокислотой (H₄TiO₄). Другой часто встречающейся формой

является оксид-гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{O}$, называемый титановой метакислотой (H_2TiO_3). Аналогично получают гидроксиды циркония и гафния преимущественно состава $\text{Zr}(\text{OH})_4$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$, которые могут, однако, иметь различное строение.

Гидроксиды титана, циркония и гафния представляют собой белые студенистые вещества, способные к образованию в воде коллоидных растворов. Все они легко растворяются в сильных кислотах, но не растворяются (даже гидроксид титана) в щелочах. Основной характер гидроксидов усиливается в ряду $\text{Ti}(\text{OH})_4 - \text{Zr}(\text{OH})_4 - \text{Hf}(\text{OH})_4$.

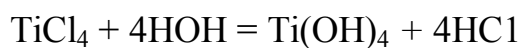
Большинство титанатов и цирконатов в воде не растворяется. Растворимые титанаты и цирконаты (щелочных металлов) подвергаются в растворах гидролизу.

Галиды. Из галидов титана, циркония и гафния наиболее устойчивыми являются тетрагалиды (MeF_4). Тригалиды (MeF_3) и дигалиды (MeF_2) менее устойчивы.

Галиды титана, циркония и гафния, образованные металлами в различной степени окисления, обладают различными свойствами. Так, дигалиды являются типичными солями, т. е. образованы ионной связью. Для дигалидов характерны восстановительные свойства, которые усиливаются в ряду $\text{TiF}_2 - \text{ZrF}_2 - \text{HfF}_2$. В связи с этим дигалиды титана, циркония и гафния крайне неустойчивы. Тригалиды титана, циркония и гафния хотя и являются настоящими солями, но способны частично подвергаться гидролизу при растворении в воде.

Тетрагалиды представляют собой летучие, легкоплавкие, за исключением фторидов, кристаллы (тетрахлорид титана при обычной температуре является жидкостью, т. пл. $-23,2^\circ\text{C}$); в расплавленном состоянии не проводят электрического тока. Большинство их бесцветно; окрашены тетрабромид титана и тетраиодиды.

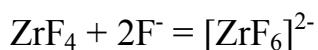
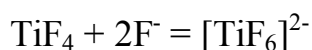
Тетрагалиты отличаются от ионных галитов, т. е. их нельзя рассматривать как соли галоводородных кислот. Особенно резко это проявляется по отношению к воде, при взаимодействии с которой они нацело гидролизуются:



(эта реакция проходит в несколько стадий с образованием в качестве Промежуточных продуктов смешанных хлор гидроксидов титана).

При взаимодействии с галоводородными кислотами и с галитами Ионного характера тетрагалиты способны давать комплексные ионы $[\text{MeF}_6]^{2-}$. Все это показывает, что они являются соединениями с ковалентным типом связи, и подчеркивает их кислотообразующий характер.

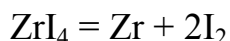
Тетрафториды титана, циркония и гафния восстанавливаются щелочными металлами на холоду, а другими активными металлами при высокой температуре до элементарных металлов. Тетрафторид титана весьма, гигроскопичен. В воде он растворяется, подвергаясь при этом гидролизу с выделением большого количества тепла Тетрафторид циркония гидролизуется только на поверхности и лишь небольшая часть его переходит в раствор. Тетрафторид гафния в воде не растворяется. Все три тетрафторида в водных растворах плавиковой кислоты образуют гексафторометаллат-ионы.



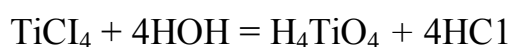
входящие в состав солей многих активных металлов, в большинстве растворимых в воде.

Тетрахлориды, тетрабромиды и тетраиодиды титана, циркония и гафния легко восстанавливаются активными металлами, а также водородом до элементарных металлов. На этих реакциях основаны способы получения, в том числе и промышленные, титана, циркония и гафния. Тетраиодиды при

высокой температуре способны диссоциировать с выделением очень чистых металлов (способ так называемого иодидного рафинирования):



Под действием воды тетрахлориды, тетрабромиды и тетраиодиды титана, циркония и гафния гидролизуются. Гидролиз различных соединений проходит в разной последовательности (ступенчато) и с разной интенсивностью. Летучие TiCl_4 и TiBr_4 сильно дымят на влажном воздухе; конечным продуктом их гидролиза является титановая орто-кислота:



Гидролиз аналогичных соединений циркония проходит менее интенсивно и в результате образуется $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Гидролиз соединений гафния идет только частично до некоторого состояния равновесия.

Тетрахлориды, тетрабромиды и тетраиодиды титана, циркония и гафния способны к образованию различных комплексных продуктов присоединения. Так, например, при действии соответствующих гало-водородов или галидов они образуют комплексные галокислоты или галосоли $\text{H}_2[\text{Me}\Gamma_6]$ и $\text{Me}^1_2[\text{Me}\Gamma_6]$.

Гидриды, нитриды, карбиды

С водородом и элементами V-, IV- и III - групп главной подгрупп периодической системы титан, цирконий и гафний образуют соединения интерметаллидного характера: гидриды, нитриды, фосфиды, карбиды, силиды, бориды и т. д. и ограниченные твердые растворы. Эти соединения довольно многочисленны, но, несмотря на простоту, мало изучены. Многие из них представляют практический интерес.

Водород хорошо растворяется в титане, цирконии и гафнии. Этот процесс является обратимым. Растворы могут существовать лишь в равновесии с газообразным водородом, давление которого является функцией содержания водорода в твердом растворе и температуры.

Выделены определенные гидриды титана, циркония и гафния. Наиболее устойчивые из них соответствуют формуле MeH_2 . Это твердые металлоподобные вещества, отличающиеся от элементарных металлов хрупкостью. Они с соответствующими элементарными металлами образуют ряд непрерывных твердых растворов. В связи с этим и возникает представление о гидридах титана, циркония и гафния переменного состава. Присутствие гидридов металлов в сплавах повышает их хрупкость.

Как уже было указано, титан, цирконий и гафний (особенно в расплавленном виде) способны интенсивно реагировать с азотом при высоких температурах с образованием рядов твердых растворов, а также нитридов, из которых преимущественную роль играют мононитриды MeN . Нитриды титана, циркония и гафния — кристаллические очень твердые и тугоплавкие металлоподобные вещества. Температуры их плавления соответственно равны 2930, 2950, 3310° С.

Эти нитриды электропроводны. Химически они довольно инертны. С соответствующими элементарными металлами образуют фазы переменного состава, в основе которых лежат низшие нитриды и ограниченные твердые растворы.

С углеродом титан, цирконий и гафний взаимодействуют лишь при очень высоких температурах. В системах металл — углерод при этих условиях образуются карбиды TiC , ZrC , HfC , представляющие собой кристаллические металлоподобные вещества, очень твердые и тугоплавкие.

Температуры их плавления соответственно равны 3140, 3630, 3890°С.

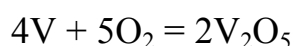
Карбиды титана, циркония и гафния проводят электрический ток, легко сплавляются с металлами и другими карбидами, образуя при этом иногда чрезвычайно твердые тугоплавкие сплавы. При обычной температуре они довольно инертны; при высоких же температурах ведут себя подобно соответствующим элементарным металлам (реагируют с галогенами, кислоро-

дом, серой, азотом, а также кислотами и солевыми окислителями с образованием продуктов, аналогичных получающимся при действии на соответствующие металлы). Подобного типа соединения титан, цирконий и гафний образуют с фосфором (фосфиды), кремнием (силиды), бором (бориды).

10.2 Химические свойства d-элементов V группы

Ванадий, ниобий и тантал реагируют с кислородом, галогенами, азотом, углеродом, водородом и другими веществами (пары воды, CO_2 и т. д.). Однако их химическая активность проявляется только при высоких температурах, когда разрушается защитная оксидная пленка, делающая их пассивными в обычных условиях. Особенно прочная пленка наблюдается у тантала, который по стойкости не уступает платине.

Отношение к кислороду. Взаимодействие с кислородом компактного ванадия начинается только при нагревании, причем вначале он покрывается оксидной пленкой. В кислороде ванадий горит с образованием V_2O_5 :



Ниобий и тантал реагируют с кислородом при еще более высоких температурах (Nb при 700°C) образуя высшие оксиды.

Ванадий и ниобий могут растворять в себе кислород, образуя твердые растворы (в виде оксидов и субоксидов).

Отношение к другим элементарным окислителям. С галогенами, так же как и с кислородом, взаимодействие начинается при нагревании. Высшее окислительное число ванадий проявляет только в соединениях с фтором, реагируя с ним при 300°C . Хлор образует соединения VCl_2 , VCl_3 и VCl_4 . Ниобий и тантал дают пентагаллиды со всеми галогенами.

В реакциях с водородом должны были бы получаться гидриды общей формулы MeH , однако образование твердых растворов гидридов с металлами приводит к непрерывному поглощению водорода металлами без каких-либо определенных стехиометрических отношений. Процесс растворе-

ния водорода ванадием, ниобием и танталом идет с выделением тепла, что свидетельствует о возникновении химических соединений. С повышением температуры растворимость водорода в этих металлах понижается, оставаясь весьма значительной по сравнению с растворимостью в металлах, которые не образуют гидридов. В таблице 10.2 приведены данные о растворимости водорода в металлах V-группы в зависимости от температуры при постоянном давлении водорода (760 мм рт. ст.).

Таблица 10.2 – Растворимость водорода в металлах

| Температура, °С | Растворимость, л Н ₂ /кг металла | | |
|-----------------|---|--------|--------|
| | ванадий | ниобий | тантал |
| 300 | 60,0 | 88,0 | 34,0 |
| 500 | 18,4 | 47,4 | 13,0 |
| 700 | 6,4 | 9,7 | 4,5 |
| 900 | 3,2 | 4,0 | 2,2 |
| 1100 | 2,0 | - | 2,0 |

При нагревании металлов в атмосфере азота, начиная с температуры 1000—1100° С, образуются нитриды переменного состава.

При непосредственном взаимодействии расплавленных металлов с углеродом образуются карбиды переменного состава.

С серой и фосфором эти металлы реагируют при нагревании и особенно активно, если металлы взяты в порошкообразном состоянии. Состав получающихся сульфидов и фосфидов крайне разнообразен.

При взаимодействии расплавленных металлов с кремнием или расплавленного кремния с данными металлами образуются силиды с общей формулой MeSi₂.

Отношение к воде, кислотам и щелочам. При обычных условиях поверхностная оксидная пленка защищает эти металлы от действия воды, соляной и серной кислот.

С газообразным хлороводородом ванадий начинает реагировать только при температурах выше 300° С, образуя низшие хлориды.

Ванадий окисляется азотной кислотой по уравнению



Образовавшаяся ванадиевая мета кислота переходит в нерастворимые гидраты типа $V_2O_5 \cdot x(H_2O)$.

Ниобий и тантал—еще более пассивны и реагируют только с азотной кислотой, содержащей HF, или с царской водкой. Разрушение пассивирующих пленок идет, по-видимому, за счет образования комплексных соединений типа $H_2[MeF_7]$ в присутствии плавиковой кислоты. В результате растворения получают соединения ниобия (V):

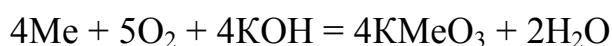
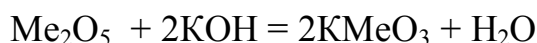


Одновременно может протекать реакция



Тантал реагирует аналогично.

С растворами щелочей ванадий, ниобий и тантал не реагируют, но в расплавленных щелочах они постепенно разрушаются. Процесс протекает в две стадии: растворение расплавленной щелочью оксидных пленок, имеющих кислотный характер, и последующее окисление металла кислородом воздуха:



Наибольшее значение в машиностроении имеют простые соединения данных элементов: оксиды, галиды, нитриды, карбиды, силиды, бориды, а также их производные.

Оксиды и гидроксиды.

Оксиды ванадия, ниобия и тантала соответствуют различным окислительным числам. Наиболее характерными из всех элементов являются высшие оксиды (Me_2O_5). Низшие оксиды (Me_2O_3 , Me_2O_2) характерны главным образом для ванадия.

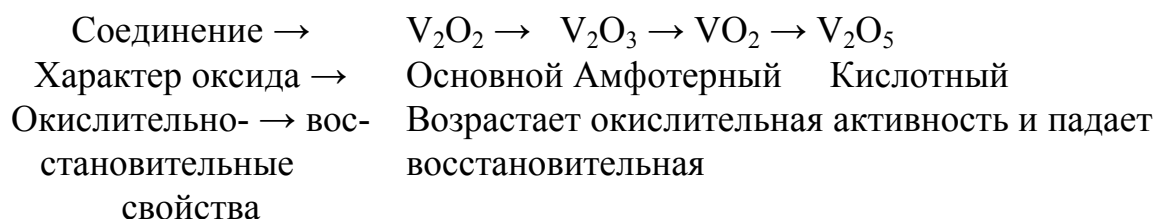
При образовании оксидов этих металлов выделяется большое количество энергии (таблица 10.3).

Таблица 10.3 – Теплоты образования оксидов металлов группы V

| Металл | Теплоты образования, кДж/моль | | | |
|---------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Me_2O_5 | Me_2O_4 | Me_2O_3 | Me_2O_2 |
| Ванадий | 1555 | 1431 | 1255,2 | 862 |
| Ниобий | 1937,6 | 1619 | - | 812 |
| Тантал | 2047,5 | - | - | - |

Все оксиды ванадия при обычных условиях — кристаллы. Окись ванадия VO —светло-серого, полутораокись V_2O_3 —черного, двуокись VO_2 — сине-голубого и полупятиокись V_2O_5 — красного цвета.

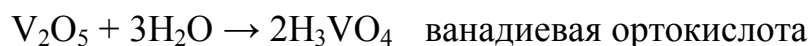
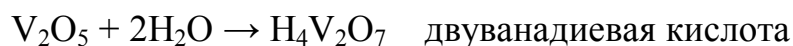
Изменение свойств оксидов ванадия может быть представлено следующей схемой:



Ниобий и тантал более устойчивы в соединениях со степенью окисления +5. Кислотные свойства у Nb_2O_5 и Ta_2O_5 выражены значительно слабее, чем у V_2O_5 . Соединения ниобия (V) и тантала (V) сходны с соединениями ванадия (V).

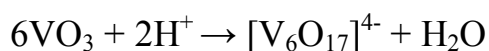
Полупятиокиси ванадия (V_2O_5) соответствуют ванадиевые кислоты:





Соли их называются *ванадатами*.

Устойчивость форм ванадиевых кислот зависит от pH раствора. В сильно кислых растворах может образоваться гексаванадат-ион:

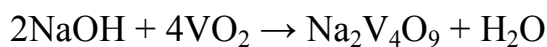


Кислоты, в состав которых входит ванадий в высшей степени окисления, весьма сходны с кислотами, образованными фосфором (V). Однако ванадиевая метакислота, проявляя некоторую амфотерность (отличие от фосфорной мета-кислоты), может диссоциировать в растворе:

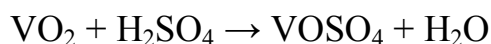


Устойчивой солью ванадиевой кислоты является метаванадат аммония NH_4VO_3 .

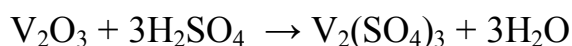
В реакциях со щелочами VO_2 дает соли-(IV) ванадаты:



В реакциях с кислотами VO_2 образует соли оксованадия (IV) VO^{2+} , в котором один атом кислорода ковалентно связан с атомом ванадия:



Полутораокись ванадия при взаимодействии с кислотами образует соли



Особенно устойчивы двойные соли (типа квасцов).

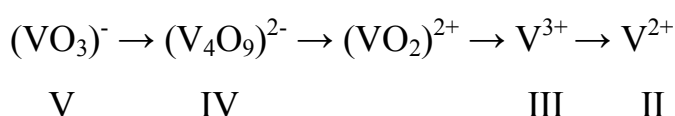
Например $\text{KV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ванадий (III) может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. В первом случае он переходит в V (IV) и V (V), во втором — в V (II).

Одноокись ванадия – основной оксид серого цвета, при взаимодействии с кислотами образует растворы солей, окрашенные в фиолетовый цвет.

Наиболее устойчивы двойные соли типа $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соли ванадия (II) в растворе легко окисляются в соли ванадия (III), меняя окраску.

Соли ванадия в различной степени окисления имеют различную окраску, меняющуюся в зависимости от концентрации и pH среды. Последовательное изменение окраски ионов в растворе можно наблюдать при восстановлении ванадата аммония в соляно-кислотном растворе металлическим цинком. В этом случае происходит последовательное восстановление ванадия (V) до ванадия (II)



с изменением окраски от оранжево-красной до фиолетовой.

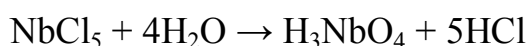
Галиды

Для ванадия (V) известен лишь один галид — пентафторид ванадия VF_5 — бесцветные кристаллы, сублимирующиеся при 111°C . Галиды ниобия и тантала летучи, что исключает возможность образования каких-либо защитных пленок, предохраняющих ниобий и тантал от коррозии в атмосфере галогенов при высокой температуре. Летучесть галидов можно оценить по данным таблицы 10.4.

Таблица 10.4 – Температуры плавления и кипения галидов ниобия и тантала

| Температура, $^\circ\text{C}$ | NbF_5 | NbCl_5 | NbBr_5 | TaF_5 | TaCl_5 | TaBr_5 | TaI_5 |
|-------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| Плавления | 76 | 210 | 268 | 97 | 220 | 280 | 496 |
| Кипения | 229 | 254 | 362 | 230 | 239 | 349 | 543 |

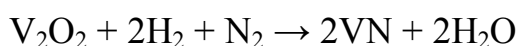
Галиды металлов группы V подвержены гидролизу, в результате чего дают свободные кислоты, например:



Так как кислоты в свободном виде неустойчивы, то они переходят в гидраты общей формулы $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$, не растворимые в воде.

Фториды склонны к образованию комплексов типа $K_2[NbF_7]$.

Нитриды. Образование нитридов, отвечающих формулам VN, NbN и TaN, наиболее вероятно в сплавах этих металлов. Чистые препараты нитридов можно получить при нагревании порошков металлов в токе диссоциирующего аммиака или действием аммиака на их оксиды:



Нитриды ванадия, ниобия и тантала являются термически устойчивыми, тугоплавкими соединениями (т. пл. 2050—3087°C), образующимися со значительным выделением энергии (до 270 кДж/моль).

Нитриды химически очень устойчивы. Нитрид ниобия не разлагается даже царской водкой.

Карбиды. Состав карбидов ванадия отвечает формулам V_5C_3 ; V_2C ; V_4C_3 и VC, а карбидов ниобия и тантала — только Nb_2C ; NbC; Ta_2C и TaC. Карбиды проводят электрический ток и растворяются в металлах. Растворимость их в сталях при понижении температуры уменьшается и выпадающие карбиды очень тонкой структуры улучшают свойства сталей. Некоторые свойства карбидов приведены в таблице 10.5.

Таблица 10.5 – Некоторые свойства карбидов металлов

| Формула карбида | Теплота образования, кДж/моль | Т.пл., °C | Формула карбида | Теплота образования, кДж/моль | Т.пл., °C |
|-----------------|-------------------------------|-----------|-----------------|-------------------------------|-----------|
| V_2C | 148 | - | NbC | 140,6 | 3480 |
| VC | 102 | 2810 | Ta_2C | 197,5 | 3400 |
| Nb_2C | 190,1 | - | TaC | 154,0 | 3880 |

Силиды и бориды. Соединения с кремнием и бором также характерны для металлов данной группы. Это твердые, тугоплавкие вещества, играющие значительную роль при разработке жаропрочных материалов. Бориды и силиды — химически стойкие вещества; при их образовании выделяется большое количество энергии.

Соединения ванадия, ниобия и тантала с азотом, углеродом, кремнием и бором обладают металлической электропроводностью, растущей с понижением температуры и переходящей в сверхпроводимость, как и у чистых металлов.

Некоторые электрические свойства таких соединений ванадия приведены в таблице 10.6.

Таблица 10.6 – Электрические свойства нитридов, карбидов, силидов и боридов ванадия

| Формула соед. | Уд. электро- проводность, Мсим/м | Температура перехода в сверхпровод. состояние, °К | Формула соед. | Уд. электро- проводность, Мсим/м | Температура перехода в сверхпровод. состояние, °К |
|------------------|--|--|------------------|--|--|
| V ₂ N | 0,814 | 1,28 | Vsi ₂ | 1,505 | 1,20 |
| VN | 1,17 | 7,5 – 8,2 | VB | 2,86 – 2,5 | 1,28 |
| VC | 1,54 | 1,20 | VB ₂ | 5,26 | 1,9 |

Возникновение металлической электропроводности можно объяснить за счет образования ковалентных связей между тремя 3d-электронами атома ванадия и тремя 2p-электронами атома азота, а два электрона 4s-подуровня ванадия могут при этом переходить в состояние электронов проводимости ввиду увеличения разрыва между энергетическими уровнями.

Аналогично происходит перераспределение энергии в электронных уровнях атомов ниобия и тантала, если учесть, что свободный f-подуровень

(4f; 5f) еще больше увеличивает различие в энергетических слоях электронов.

Нитриды, карбиды, силиды и бориды представляют собой кристаллические фазы с довольно узким интервалом однородности, а не точно стехиометрические соединения.

Лекция 11 Общая характеристика d – элементов VI группы

11.1 Характеристика d – элементов VI группы

11.2 Химические свойства хрома, молибдена и вольфрама

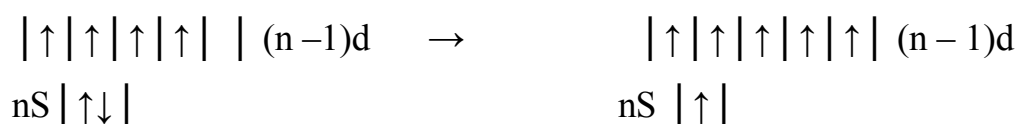
11.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы хрома

11.1 Характеристика d – элементов VI группы

Побочная подгруппа VI группы представлена следующими элементами: Cr, Mo и W. Все они являются d-элементами, так как у них застраивается электронами d-подуровень предвнешнего уровня. Валентными электронами этих элементов являются электроны внешнего S-подуровня и предвнешнего d-подуровня - всего 6 электронов.

Электронная конфигурация внешнего уровня и предвнешнего d-подуровня: Cr – $3d^54s^1$; Mo – $4d^55s^1$; W – $5d^46s^2$.

d-элементы 6 группы занимают 4 место в своей декаде d-элементов, поэтому d-подуровень должен содержать 4 электрона, а на внешнем уровне должны находиться два s-электрона, как это и наблюдается для вольфрама. Для хрома и молибдена имеет место «проскок» одного s-электрона с внешнего уровня на предвнешний d-подуровень, в результате чего каждая d – орбиталь будет занята одним электроном, что соответствует наиболее устойчивому состоянию атома.



Параметры атомов d-элементов VI группы в таблице 11.1.

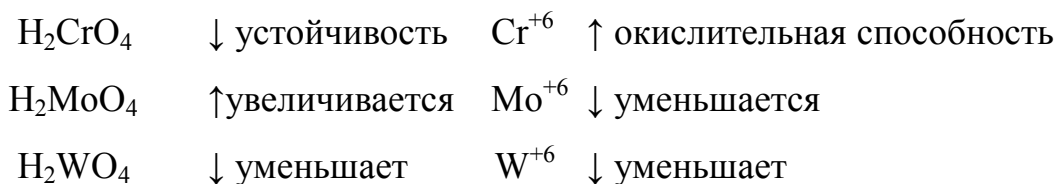
Таблица 11.1 – Основные параметры атомов элементов VI группы

| | Радиус атома r_a, нм | Радиус иона $r_{\text{Э}^{6+}}$, нм | $E_{\text{Э}^0 \rightarrow \text{Э}^+}$, эВ | Ar |
|----|--|---|---|-----------|
| Cr | 0,127 | 0,035 | 6,76 | 52 |
| Mo | 0,137 | 0,065 | 7,10 | 96 |
| W | 0,140 | 0,065 | 7,98 | 184 |

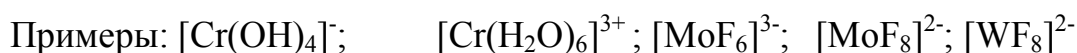
Анализируя эти данные, можно сказать, что наблюдается общая для всех d-элементов закономерность: радиусы атомов сверху вниз в подгруппе увеличиваются, но незначительно. Поскольку масса атомов в том же ряду сильно возрастает, то это приводит к уплотнению электронных оболочек у молибдена и особенно у вольфрама. Вырвать электрон из такой уплотненной структуры труднее, поэтому энергия ионизации при переходе от хрома к вольфраму возрастает, вследствие чего химическая активность элементов сверху вниз в подгруппе уменьшается. Ввиду того, что молибден и вольфрам имеют примерно одинаковый атомный и ионный радиусы, по свойствам они ближе друг к другу, чем к хрому.

В соединениях хром и его аналоги проявляют степени окисления (С.О.) 0, +1, +2, +3, +4, +5 и +6. Максимальная С.О. соответствует числу валентных электронов. Характерные С.О. хрома +3 и в меньшей мере +6 и +2. У молибдена и вольфрама, как и у других 4d- и 5d- элементов, наиболее характерна высшая С.О., то есть +6. Таким образом, для элементов подгруппы Cr наблюдается общая для d – элементов закономерность: повышение в группе сверху вниз устойчивой С.О. Поэтому окислительная способность соединений, где элементы проявляют высшую С.О., равную +6, сверху

вниз в подгруппе уменьшается, так как устойчивость соединений в этом ряду увеличивается. Например, в ряду кислот:



Для Cr, Mo, W наиболее типичны координационные числа 6 и 4. Известны также производные, в которых к.ч. Mo и W достигает 8.

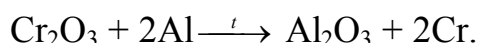


При этом в образовании связей могут участвовать d-орбитали предвнешнего уровня, а также s- и p-орбитали внешнего уровня.

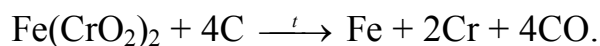
Характер связи элементов подгруппы Cr в соединениях определяется во многом С.О. элемента. Для Cr, Mo, W при низких С.О. (+1, +2) характерны ионные связи, а при высоких С.О. – ковалентные связи. В соответствии с этим Cr^{+2}O – основной оксид, $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ – амфотерный, а Cr^{+6}O_3 – кислотный. Аналогично $\text{Cr}(\text{OH})_2$ – основание, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид, H_2CrO_4 – кислота.

Содержание хрома в земной коре составляет 0,02% (масс), молибдена – $10^{-3}\%$ (масс), вольфрам – $7 \cdot 10^{-3}\%$ (масс). Основной рудой хрома является хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хромит). Молибден встречается в виде минерала молибденита MoS_2 (молибденовый блеск), а также молибдатов: PbMoO_4 (вульфенит) и MgMoO_4 . Важнейшие вольфрамовые руды – вольфрамит (смесь FeWO_4 и MnWO_4), шеелит CaWO_4 и stolzцит PbWO_4 .

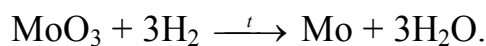
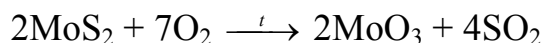
Для получения чистого хрома сначала получают оксид Cr_2O_3 , который затем восстанавливают алюмотермическим способом:



Для целей металлургии хром получают в виде сплава с железом (феррохром). Для этого хромистый железняк восстанавливают углем в электрической печи.



Молибден и вольфрам получают, переводя перечисленные выше минералы в оксиды, из которых металл восстанавливают водородом при высоких температурах:

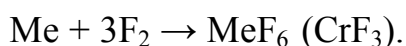


В виде простых веществ хром, молибден и вольфрам – серовато-белые блестящие металлы. Все они тугоплавки, а вольфрам является самым тугоплавким из металлов ($T_{\text{пл.}} = 3380^\circ\text{C}$).

Электропроводность металлов при переходе от хрома к вольфраму в целом увеличивается и составляет для молибдена и вольфрама приблизительно 30% электропроводности серебра. На свойства металлов в большой степени влияют примеси. Так, технический хром – один из самых твердых металлов, в то время как чистый хром пластичен.

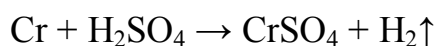
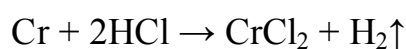
11.2 Химические свойства хрома, молибдена и вольфрама

Химическая активность в ряду Cr – Mo – W заметно понижается. При обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь со фтором:



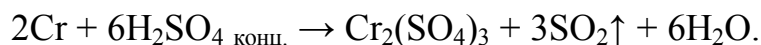
В обычных условиях эти металлы устойчивы к кислороду воздуха и воде.

В ряду стандартных электродных потенциалов металлов хром стоит до водорода между цинком и железом, молибден также до водорода, но недалеко от него, а вольфрам находится после водорода. Поэтому хром вытесняет водород из разбавленных HCl и H₂SO₄.

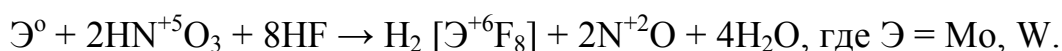


В концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 на холоду хром пассивируется. При нагревании хром медленно растворяется в этих кислотах

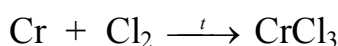
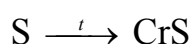
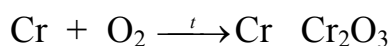
t°



Соляная кислота и разбавленная H_2SO_4 на Mo и W не действуют. Молибден растворяется лишь в горячей конц. H_2SO_4 . Вольфрам растворяется только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот



При высокой температуре, особенно в мелкоизмельченном состоянии, Cr, Mo, W довольно легко окисляются многими неметаллами:



При этом в случае хрома образуются чаще всего соединения с наиболее устойчивой С.О. хрома (+3). При взаимодействии Mo и W с неметаллами, как правило, образуются соединения, в которых С.О. элемента равна +6.

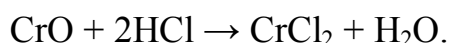
Общим для элементов подгруппы хрома является отсутствие взаимодействия с водородом.

11.3 Важнейшие соединения элементов подгруппы хрома

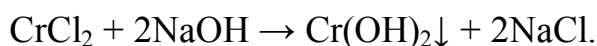
Черный оксид хрома (II) CrO получить очень трудно. Он образуется при окислении амальгамы хрома (то есть оксидной пленки нет) воздухом при обычных условиях: $\text{Cr} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CrO}$.

При нагревании окисление продолжается до Cr_2O_3 .

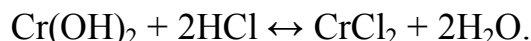
CrO – неустойчивое соединение основного характера:



Гидроксид хрома (II) Cr(OH)₂ – нерастворимое в воде желтое вещество, которое получают подщелачиванием растворов солей хрома (II):

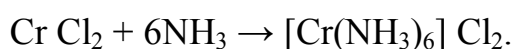


Гидроксид хрома (II) имеет основной характер, то есть взаимодействует только с кислотами и не растворяется в растворах щелочей:



$\text{Cr}(\text{OH})_2$ является слабым основанием.

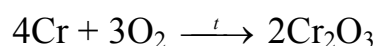
Cr (II) образует ряд комплексов. Для хрома в С.О. +2 характерно координационное число 6. Например, в водных растворах ион Cr^{2+} гидратируется, образуя аквакомплексы синего цвета $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Галогениды хрома (II) поглощают газообразный аммиак, образуя аммиакаты:



У хрома С.О. +3 в соединениях является наиболее устойчивой.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 получают:

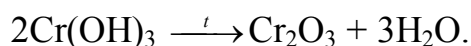
а) при накаливании порошка металлического хрома на воздухе:



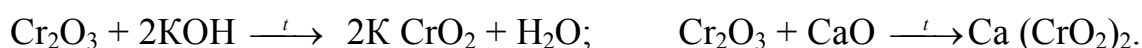
б) прокаливанием оксида хрома (VI) или бихромата аммония:



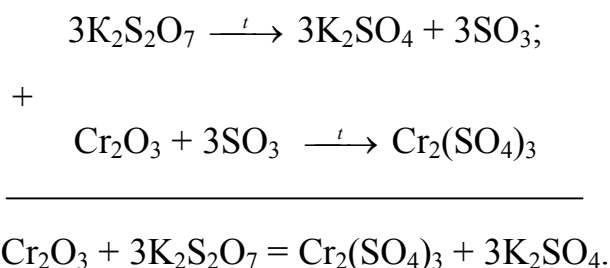
в) при нагревании гидроксида хрома (III):



Аморфный оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок. Кристаллическая модификация Cr_2O_3 – черный порошок. Он отличается высокой тугоплавкостью, химически инертен. *В воде, кислотах и растворах щелочей не растворяется.* Однако, при сплавлении оксида Cr (III) со щелочами и основными оксидами образуются соли метахромистой кислоты:

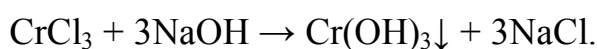
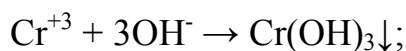


При сплавлении Cr_2O_3 с дисульфатом калия образуется сульфат хрома (III).

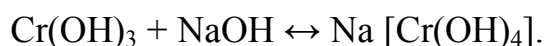
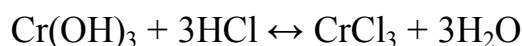


Эти реакции показывают амфотерный характер Cr_2O_3 .

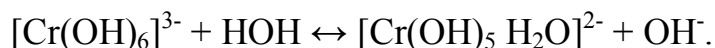
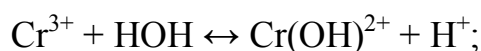
Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ осаждают из растворов солей хрома (III) щелочами в виде объемистого студенистого серовато-зеленоватого осадка, нерастворимого в воде.



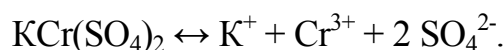
Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ имеет амфотерный характер и свежеполученный гидроксид хрома (III) легко растворяется в кислотах и в растворах щелочей.



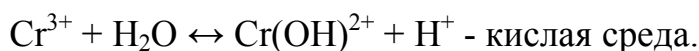
Основные и особенно кислотные свойства гидроксида хрома (III) выражены слабо. Поэтому соли Cr^{+3} подвергаются в растворах значительному гидролизу, а растворимые хромиты при отсутствии избытка щелочи гидролизуются практически нацело.



Квасцы. Cr (III), как и Al (III), образует с активными металлами и NH_4^+ двойные соли – квасцы. Пример: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Они образуются при взаимодействии растворов $\text{M}_2^{+1}\text{SO}_4$ и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. В растворе эти соли диссоциируют:



Далее идет гидролиз по катиону Cr^{3+} .



Cr (II) как и Cr (III) - активный комплексообразователь. Координационное число Cr (III) равно 6 и 4.

Примеры: аквакомплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - сине-фиолетовый цвет;

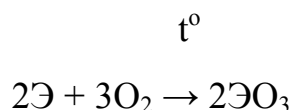
гидроксокомплекс $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ - изумрудно-зеленый цвет;

аминокомплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - фиолетовый цвет.

Соединения, в которых С.О. элемента равна +6, наиболее характерна для Мо, W и в меньшей степени для Cr.

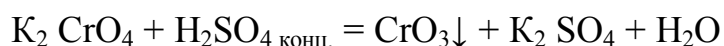
оксиды ЭО₃ (CrO₃, MoO₃ и WO₃).

MoO₃ и WO₃ образуются при накаливании металлов на воздухе:



CrO₃ может быть получен лишь косвенным путем, так как при нагревании Cr в воздухе образуется Cr₂O₃.

CrO₃ осаждается при добавлении избытка концентрированной H₂SO₄ к насыщенному раствору хромата:

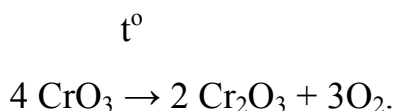


MoO₃ – бесцветные кристаллы;

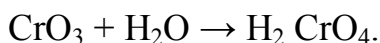
WO₃ – светло-желтые кристаллы;

CrO₃ – темно-красные кристаллы.

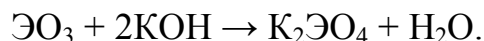
MoO₃ и WO₃ устойчивы и при нагревании в газовую фазу переходят без разложения. При нагревании CrO₃ легко разлагается, выделяя O₂.



CrO₃ легко растворяется в воде, образуя хромовую кислоту

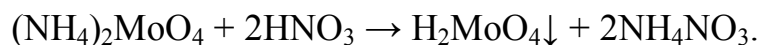


MoO₃ и WO₃ в воде не растворяются. Кислотная природа этих оксидов проявляется при растворении в растворах щелочей:



При этом образуются соли соответственно хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот.

Хромовую кислоту получают, растворяя CrO_3 в H_2O . Молибденовую и вольфрамовую кислоты получают косвенным путем - подкислением растворов их солей:



Сила кислот в ряду $\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{MoO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4$ - убывает.

Хромовая кислота H_2CrO_4 - кислота средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$), в свободном состоянии не выделена.

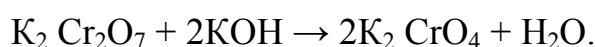
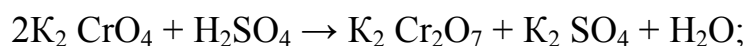
H_2MoO_4 выделена в свободном виде. Это - белый порошок, почти не растворим в воде. Константы первой ступени кислотной и основной диссоциации H_2MoO_4 имеют порядок 10^{-2} и 10^{-13} , соответственно.

Большинство солей кислот $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ малорастворимы в H_2O . Хорошо растворяются лишь соли Na^+ и K^+ . Хроматы окрашены в желтый цвет иона CrO_4^{2-} , молибдаты и вольфраматы - бесцветны. Все соли хромовых кислот ядовиты.

При подкислении раствора хромата образуется гидрохромат, который очень неустойчив и, выделяя воду, превращается в бихромат:

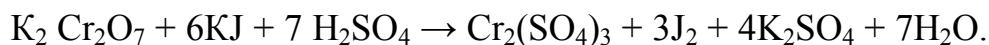


При этом желтая окраска раствора сменяется на оранжевую, характерную для иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это равновесие очень подвижно. Его можно сместить изменением pH среды: прибавление к раствору кислот (ионов H^+) смещает равновесие в сторону образования дихромата, а прибавление щелочи - влево (за счет связывания ионов H^+). Таким образом, в присутствии избытка ионов OH^- в растворе практически существуют только ионы CrO_4^{2-} , а при избытке ионов водорода - ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Двухромовая кислота $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ значительно сильнее хромовой, $K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$. В свободном виде также не выделена.

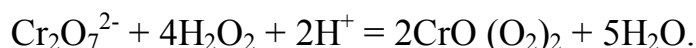
Соединения Cr (VI) - сильные окислители, переходят в окислительно-восстановительных реакциях в производные Cr(III). Наиболее сильно окислительные свойства Cr (VI) выражены в кислой среде.



При этом оранжевый цвет раствора бихромата калия сменяется на зеленый или зеленовато-фиолетовый цвет растворов Cr^{3+} .

В противоположность хрому, окислительные свойства производных Mo(VI) и W (VI) даже в кислой среде проявляются лишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями, например с водородом в момент выделения.

При обработке кислого раствора хромата или дихромата пероксидом водорода образуется пероксид хрома $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ или CrO_5 .



$\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ – голубого цвета, в водном растворе неустоек и распадается на кислород и аквакомплексы $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Пероксид хрома устойчив в эфире и образует пероксо-комплекс

$\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{L}$, где L – эфир, пиридин и др. Эти комплексы имеют форму пентагональной пирамиды с атомом кислорода в вершине:

Пероксид хрома в своем составе содержит две пероксидные группы (-O-O-), за счет которых проявляет окислительные свойства.

Биологическая роль d-элементов VI группы

Хром является постоянной составной частью всех органов и тканей человека. В организме взрослого человека содержится 6 мг хрома ($10^{-5}\%$). Наибольшее количество обнаружено в костях, волосах и ногтях. Из внутрисекреторных органов наиболее богат хромом гипофиз. Молибден в организме человека входит в состав ферментов: альдегидгидроксидазы, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы (всего 7 ферментов). В растениях молибден – важнейший микроэлемент, обеспечивающий мягкую фиксацию

атмосферного азота. Молибден – единственный из тяжелых металлов и из элементов 5-го периода, который можно отнести к "металлам жизни". Хром является постоянной составной частью растений, содержание его в них достигает 0,0005%. Хром постоянно встречается в организме животных, как беспозвоночных, так и позвоночных. Всегда содержится в яйцах. Хром оказывает действие на процессы кроветворения. Обладает способностью активировать трипсин, так как входит в состав кристаллического трипсина в виде лабильного соединения, способного отщеплять ионы хрома. Соли хрома подавляют спиртовое брожение, ускоряют работу инсулина; влияют на углеводный обмен и энергетические процессы. Хром занимает центральное место в метаболизме сахара. Недостаточность хрома имеет самоподдерживающийся характер. Когда в организме мало этого микроэлемента, возрастает тяга к сладкому. Хром незаменим для лечения инсулиннезависимого диабета (типа II) – значительно более распространенной и сложной разновидности этого заболевания. Он также может помогать людям, страдающим инсулинзависимой (типа I) формой диабета. Диабет типа II, который также называют диабетом взрослых, связан с нечувствительностью (резистентностью) к инсулину. Болезнь развивается почти исключительно в результате многолетнего потребления рафинированных углеводов, хотя наличие случаев диабета в семье создает и предрасположенность. Исследования доказали, что ежедневная доза в 1000 мкг (1 мг) органически связанного хрома способна стабилизировать уровень сахара в крови всего за два месяца, чего невозможно добиться с помощью фармакологических препаратов. Будучи ростовым фактором для бактерий, молибден активно влияет на количественный и качественный состав микрофлоры кишечника. Молибден очищает организм от ядовитых веществ, которые, накапливаясь в клетках, могут способствовать возникновению боли, утомления, депрессии, расстройства печени и других нездоровых со-

стояний. Помогая организму избавляться от альдегидов – вредных продуктов деятельности, этот элемент прогоняет "туман" в голове, который зачастую вносит беспорядок в мышление людей, страдающих зависимостями от токсичных продуктов (алкоголь, никотин и др.) или работающих на лакокрасочных или спиртовых производствах. Кроме того, молибден противостоит токсичному накоплению меди, что делает его полезным для лечения болезни Вильсона – наследственного заболевания, связанного с нарушением метаболизма меди, повреждением печени и психическими аномалиями. Он является одним из важнейших диетологических средств для борьбы с сульфитными аллергиями и химической гиперчувствительностью. Ежедневная доза от 200 до 500 мкг молибдена составляет минимум, необходимый большинству людей. Все соединения хрома ядовиты. ПДК в воздухе для хромового ангидрида 0,01 мг/м³, для феррохрома 2 мг/м³. Токсические явления наступают после приема внутрь 0,05-0,08 г двуххромового калия. Минимальная смертельная доза бихромата 0,25 г. При хроническом отравлении хромом наблюдаются головные боли, исхудание, воспалительные изменения слизистой желудка и кишечника. Хром обладает канцерогенным действием. Хромовые соединения вызывают различные кожные заболевания, дерматиты и экземы, протекающие остро и хронически и носят пузырьковый, папулезный, гнойничковый или узелковый характер. Даже относительно высокие дозы молибдена безопасны для большинства людей, поскольку минерал легко выводится из организма с мочой. Единственное предостережение касается тех, кто страдает подагрой. Способность молибдена помогать образованию мочевой кислоты, накопление которой вызывает подагру, может оказаться проблемой. ПДК в виде пыли 4 мг/м³. Дисульфид молибдена (добавка к смазочным маслам) не смертелен в дозах свыше 5 г/кг веса. ПДК для большинства соединений вольфрама в виде пыли 4-6 мг/м³.

Тема 12 Общая характеристика d – элементов VII группы

12.1 Характеристика d – элементов VII группы

12.2 Важнейшие соединения элементов подгруппы марганца

12.3 Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

12.1 Характеристика d – элементов VII группы

К элементам группы VII В относятся марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re). Как и все d – элементы марганец, технеций и рений являются металлами.

В таблице 12.1 приведены некоторые параметры атомов марганца и его аналогов:

Таблица 12.1 – Основные параметры атома d-элементов VII группы

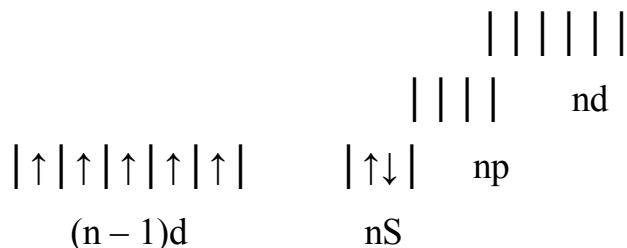
| | Радиус атома r, нм | Радиус иона r _{Э⁺²} , нм | Радиус иона r _{Э⁺⁷} , нм | E _{Э⁰ → Э⁺} , эВ |
|----|-----------------------|---|---|--|
| Mn | 0,130 | 0,052 | 0,046 | 7,43 |
| Tc | 0,136 | - | 0,056 | 7,28 |
| Re | 0,137 | 0,072 | 0,056 | 7,87 |

Как видно из таблицы, закономерности изменения радиусов атомов и ионов, а также энергии ионизации (E_{Э⁰ → Э⁺}) – обычные для подгруппы

d-элементов: радиусы частиц сверху вниз в подгруппе незначительно увеличиваются. При этом радиусы атомов и ионов технеция и рения практически одинаковы; энергия ионизации атомов в группе сверху вниз, в общем, возрастает. Химическая активность в подгруппе марганца сверху вниз с возрастанием атомной массы уменьшается: наиболее активен марганец, а технеций и рений малоактивны и близки между собой по свойствам. В ряду стандартных

электродных потенциалов металлов марганец стоит до водорода, а технеций и рений располагаются после водорода.

Электронная валентная конфигурация марганца, технеция и рения такова: $(n - 1) d^5 n s^2$,



то есть эти элементы имеют наполовину заполненный предвнешний d – подуровень и два электрона на S – орбитали наружного электронного слоя – всего семь валентных электронов.

В соединениях элементы подгруппы марганца проявляют переменную степень окисления: 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7. Максимальная степень окисления совпадает с числом валентных электронов или с номером группы. Нулевую степень окисления марганец имеет в карбониле марганца $Mn^0_2(CO)_{10}$. Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +6 и +7, при этом в солях самая устойчивая степень окисления марганца +2 ($MnSO_4$), а в оксидах самая устойчивая степень окисления +4 (MnO_2). Наиболее устойчивые соединения технеция и рения содержат эти элементы в степени окисления +7.

Характер связи марганца, технеция и рения в соединениях с другими атомами изменяется в зависимости от их степени окисления: от ионного характера связи для низких степеней окисления (+2) до ковалентного характера связи – в высоких степенях окисления (+6, +7). Причина такого изменения характера связи заключается в следующем: с увеличением степени окисления марганца от +2 до +7 уменьшается радиус иона, а заряд частицы растет, поэтому увеличивается поляризующая способность марганца и связь приобретает все более ковалентный характер.

Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}\%$, рения $\sim 10^{-7}\%$. Марганец широко распространен в природе. Важнейшими его минералами являются оксиды: MnO_2 – пиролюзит; Mn_2O_3 – браунит; Mn_3O_4 – гаусманит.

В природе также встречаются другие соединения марганца: MnS – марганцевый блеск, MnS_2 – гауэрит, MnCO_3 – марганцевый шпат (родохрозит), MnSiO_3 – родонит (орлец).

Помимо собственных руд, марганец входит в состав руд других металлов, главным образом, железа. Он содержится в небольших количествах в почве, минеральных водах, в растительных и живых организмах.

Рений – один из наиболее редких и рассеянных элементов. Он не образует самостоятельных месторождений, а содержится как примесь в минералах других металлов, например, в молибдените MoS_2 . Впервые рений был выделен в 1928 году из молибденовой руды.

Технеций – радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений (“технеций” означает “искусственный”). Он был выделен в 1961 году из урановой руды как один из продуктов деления (распада) урана (6,2% от общей массы осколков деления урана).

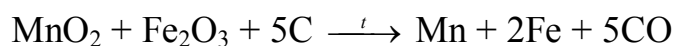
Существует несколько способов получения марганца.

В металлургии получают марганец восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (кремнийтермия).



(Полученный марганец содержит некоторое количество углерода или кремния).

Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то при восстановлении углеродом образуется сплав марганца с железом – ферромарганец.

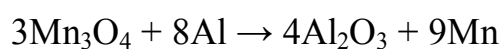


ферромарганец

Так как Mn, в основном, используют как добавку в различных сортах стали (марганцовистые стали стойки к ударам и истиранию), то обычно выплавляют в металлургии не чистый марганец, а ферромарганец.

Чистый марганец получают алюмотермией:

t°

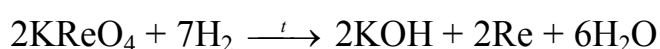
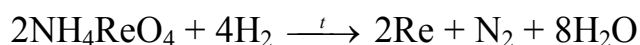


(MnO₂ не применяют в этой реакции, так как реакция протекает очень бурно).

Марганец получают также электролизом водного раствора MnSO₄. При этом марганец выделяется на катоде.

Ежегодно получают миллионы тонн марганца.

Рений получают восстановлением водородом из перренатов калия или аммония.



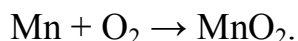
(рений отделяют от KOH промыванием водой). Ежегодное производство рения измеряется тоннами (рений - очень дорогой металл).

12.2 Важнейшие соединения элементов подгруппы марганца

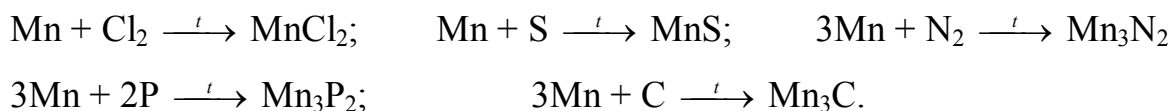
Марганец, технеций и рений – серебристо-белые, твердые и стойкие на воздухе металлы. Марганец по внешнему виду напоминает железо, рений – платину. Эти металлы имеют высокие температуры плавления и кипения. Особенно тугоплавок рений, имеющий температуру плавления 3180°C, уступающий в этом лишь вольфраму. Содержащий примеси марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать.

Химическая активность металлов в ряду Mn – Tc – Re уменьшается. Марганец (в виде куска) в обычных условиях довольно инертен благодаря покрывающей его оксидной пленке и устойчив к кислороду воздуха даже

при нагревании. В раздробленном состоянии марганец окисляется кислородом воздуха при обычных условиях до оксида марганца (IV):



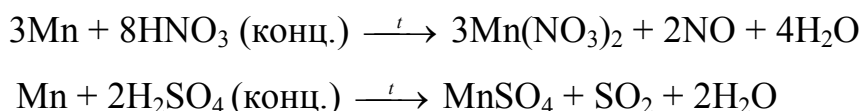
При нагревании марганец реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором. С водородом марганец не взаимодействует:



Марганец реагирует с соляной кислотой и разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода:



Холодные концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют марганец (не реагируют с ним), но при нагревании эти кислоты растворяют марганец:



Марганец восстанавливает из растворов ионы менее активных металлов:



Технеций и рений вступают в химическое взаимодействие с неметаллами только при высоких температурах, причем с азотом и йодом не реагируют.

При этом в отличие от марганца они окисляются неметаллами до более высоких степеней окисления:



В ряду стандартных электродных потенциалов металлов технеций и рений стоят после водорода, поэтому из кислот водород не вытесняют, но реагируют с азотной кислотой с образованием кислот HReO_4 и HTcO_4 .

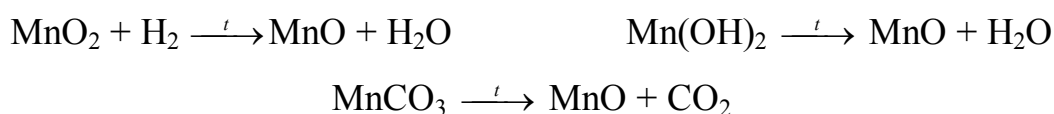


При этом образуется не соль, как в реакции HNO_3 с марганцем, а ренийевая кислота, содержащая рений в высшей степени окисления.

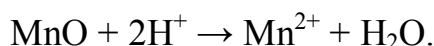
Соединения марганца (II)

Оксид марганца (II) MnO – твердое зеленое вещество, практически не растворяется в воде.

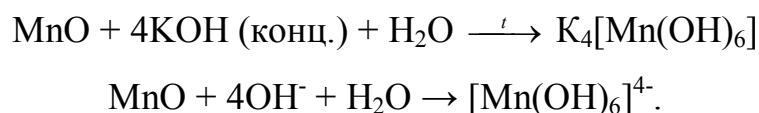
Получают MnO восстановлением оксида марганца (IV) или прокаливанием гидроксида и карбоната марганца (II) в инертной атмосфере (иначе образующийся MnO окисляется):



Оксид марганца (II) обладает ярко выраженными основными свойствами, легко растворяясь в кислотах: $\text{MnO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

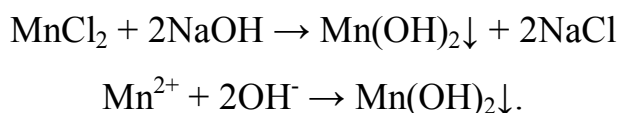


При длительном и сильном нагревании оксид марганца (II) растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя соли – манганаты (II):

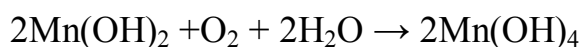


В этом проявляется чрезвычайно слабая амфотерность оксида марганца (II).

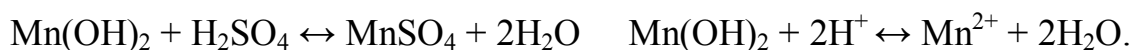
Гидроксид марганца (II) Mn(OH)_2 – твердое вещество белого цвета. Гидроксид марганца (II) выпадает в осадок при действии щелочей на растворы солей Mn^{2+} .



На воздухе осадок Mn(OH)_2 быстро буреет вследствие окисления кислородом воздуха:



Mn(OH)_2 – основание средней силы, хорошо растворяется в кислотах:



Слабая амфотерность Mn(OH)_2 проявляется в том, что в жестких условиях он реагирует со щелочами:



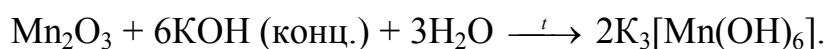
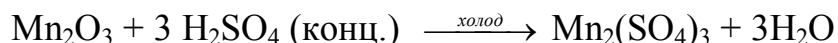
Первую константу ионизации Mn(OH)_2 по кислотному типу оценивают величиной порядка 10^{-19} .

Соединения марганца (III)

Оксид марганца (III) – твердое вещество бурого цвета, в воде практически не растворяется. Получают его прокаливанием оксида марганца (IV) или медленным окислением MnO :



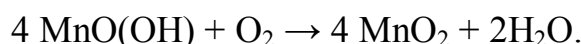
Оксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств, растворяется в концентрированных кислотах и щелочах:



Гидроксид марганца (III) Mn(OH)_3 – соединение нестойкое, легко теряет воду, превращаясь в MnO(OH) – твердое вещество бурого цвета:



На воздухе MnO(OH) быстро окисляется до оксида марганца (IV)



Гидроксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств:



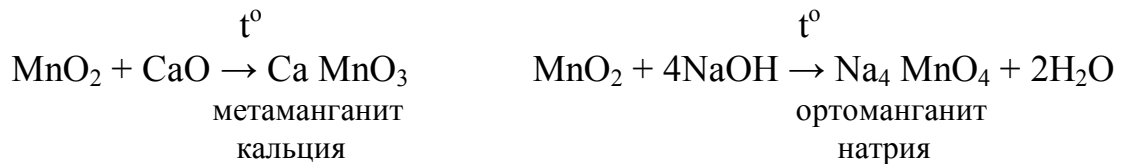
Соединения марганца (IV)

Оксид марганца (IV) MnO_2 - темно-бурое твердое практически не растворимое в воде вещество. Получают его окислением марганца или разложением нитрата марганца (II):

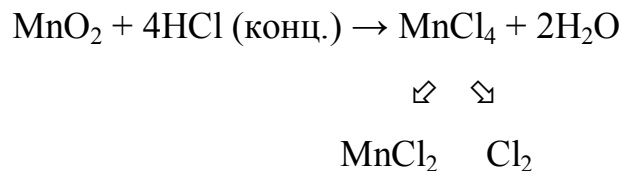


Как наиболее стабильное кислородное соединение марганца, оксид марганца (IV) получается как конечный продукт в многочисленных реакциях.

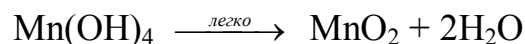
Оксид марганца (IV) – амфотерное соединение. Однако, как кислотные, так и основные свойства выражены слабо. Со щелочами и основными оксидами MnO_2 реагирует при сплавлении:



Реагирует с концентрированными кислотами:



Гидроксид марганца (IV) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ легко дегидратируется:



и поэтому в тех реакциях, где мы ожидаем его получения, выделяется MnO_2 .

Гидроксид марганца (IV) амфотерен и его часто рассматривают как очень слабую марганцеватистую кислоту: H_4MnO_4 и H_2MnO_3 – ортоформа и метаформа соответственно.

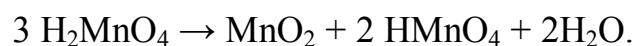
Соединения марганца (VI)

Оксид марганца (VI) MnO_3 при обычных условиях не существует.

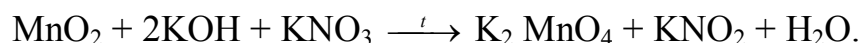
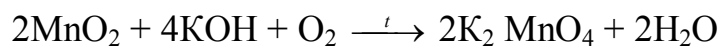
Марганцовистая кислота H_2MnO_4 нестойкая и при ее получении действием концентрированной H_2SO_4 на соли этой кислоты происходит быстрое разложение марганцовистой кислоты:



Даже в растворе H_2MnO_4 сразу же диспропорционирует:



Соли этой кислоты, называемые манганатами, в сухом виде довольно устойчивы. Известны манганаты щелочных и щелочноземельных металлов. Это - соли зеленого цвета, образуют такие же зеленые растворы. Манганаты получают при сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:

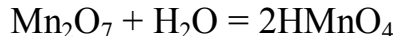


Манганаты довольно устойчивы только в сильно щелочных растворах. В нейтральном и кислом растворах манганаты быстро диспропорционируют:



Соединения марганца (VII)

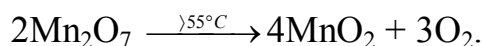
Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 – зеленовато-бурая маслянистая жидкость, растворимая в воде, при этом образуется марганцевая кислота.



Mn_2O_7 получают при действии концентрированной серной кислоты на твердый перманганат калия:

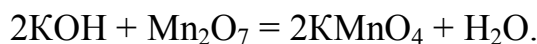


Оксид марганца (VII) неустойчив: даже при слабом ударе взрывается, при нагревании выше $55^\circ C$ легко и необратимо разлагается с выделением MnO_2 и кислорода:

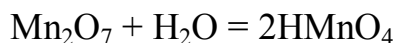


Mn_2O_7 – сильный окислитель. Вата, смоченная метиловым или этиловым спиртом, загорается при соприкосновении с оксидом марганца (VII).

Mn_2O_7 – кислотный оксид и реагирует с основными оксидами и щелочами.



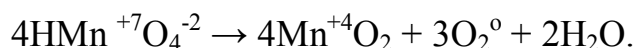
Марганцевая кислота HMnO_4 получается при растворении в большом количестве холодной воды оксида марганца (VII):



По силе марганцевая кислота близка к серной кислоте, но неустойчива и при ее получении (действием концентрированной серной кислоты на перманганаты) быстро разлагается:



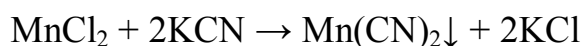
Марганцевая кислота известна только в водных растворах до 20%. При более высокой концентрации HMnO_4 разлагается по механизму внутримолекулярного разложения:



Марганец в степенях окисления +2, +3 и +4 образует много комплексных соединений. Координационное число марганца равно 4, 5, 6. Склонность к комплексообразованию и устойчивость комплексов увеличивается от марганца (II) к марганцу (IV). Например, устойчивость комплексов повышается в ряду $\text{K}_2[\text{MnCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_5]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$.

При взаимодействии марганца, MnO и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с кислотами в водном растворе образуются аквакомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, придающие растворам розовую окраску. Из гидроксоманганатов (II) в свободном состоянии выделены $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ и другие. Все они в водных растворах практически полностью разрушаются в результате гидролиза.

Известны также аммиакаты марганца (II), которые получают, например, по реакции: $\text{MnCl}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Аммиакаты легко разрушаются водой и поэтому в растворах существуют при большом избытке аммиака и солей аммония. Самыми устойчивыми комплексными соединениями марганца являются комплексные цианиды, которые, например, можно получить по реакции:



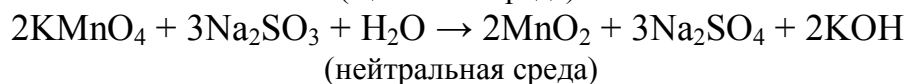
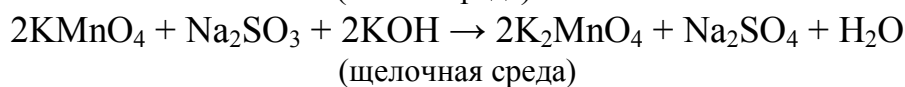
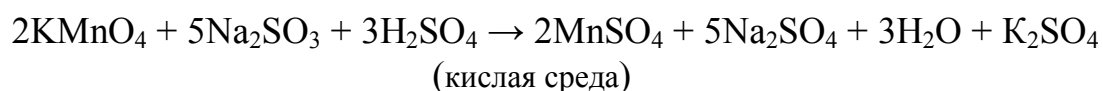
и затем:



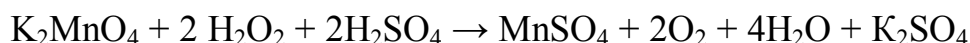
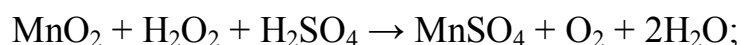
12.3 Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

Для соединений марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. Марганец (VII), имея высшую степень окисления, может быть только окислителем. В степенях окисления +2, +4 и +6 марганец может проявлять окислительно-восстановительную двойственность.

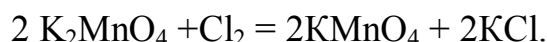
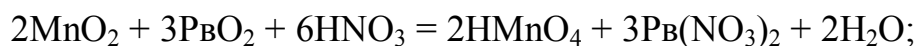
Соединения марганца (VII) – соли, оксид Mn_2O_7 – сильные окислители во всех средах, но наиболее сильные окислительные свойства они проявляют в кислой среде.



MnO_2 и K_2MnO_4 тоже проявляют сильные окислительные свойства (особенно в кислой среде).



Однако при взаимодействии с более сильными окислителями они проявляют восстановительные свойства:



Биологическое действие марганца в живом организме

У человека марганец находится во всех органах и тканях – всего до 12 мг ($1,6 \cdot 10^{-5}\%$). Наиболее богаты марганцем трубчатые кости и печень (на 100 г свежего вещества в трубчатых костях марганца содержится 0,3 мг, в

печени – 0,205-0,170 мг). Марганец активирует многие ферменты: дипептидазы, аргиназу (связывание токсичного аммиака), карбоксилазу, каталазу, оксидазы, фосфатазы (совместно с магнием). Установлена связь марганца с витамином В₁. Марганец благотворно влияет на развитие и процессы репродукции, усиливает рост. Для детского организма необходимо в сутки 0,2-0,3 мг марганца на 1 кг веса тела, для взрослого 0,1 мг. Всосавшийся с пищей марганец поступает с кровью в печень, где он отлагается. Особенно интенсивно марганец накапливается в печени в последние три месяца эмбриональной жизни. Благодаря этому запасу, грудной ребенок безболезненно переносит относительный недостаток марганца во время кормления его материнским молоком, бедным марганцем. Выведение марганца происходит главным образом через кишечник. Наряду с печенью марганец накапливается в поджелудочной железе. Марганец защищает стенки артерий, делая их устойчивыми к образованию атеросклеротических бляшек. Марганец жизненно важен для функции мозга, для образования кожного пигмента. Входит в состав белков и ферментов. Обладает выраженной антиоксидантной активностью. В организм человека марганец поступает с пищей. Очень богаты марганцем растительные соки и чай. При недостатке марганца нарушаются процессы окостенения во всем скелете, трубчатые кости утолщаются и укорачиваются, суставы деформируются. Нарушается репродуктивная функция яичников и яичек. Без оптимальных количеств марганца резко возрастает риск ревматоидного артрита, остеопороза, катаракты, рассеянного склероза и судорог. У больных диабетом содержание марганца снижено вдвое, и этот дефицит влияет на неспособность организма перерабатывать сахар. В настоящее время многочисленными опытами доказано, что марганец необходим для нормального развития растений. При недостатке в почве марганца листья растений приобретают бледно-

желтый цвет с серым оттенком, на кончиках появляются черные пятна, листья скручиваются и отмирают.

Тема 13 Общая характеристика d-элементов VIII группы

13.1 Характеристика d-элементов VIII группы

13.2 Химические свойства железа, кобальта и никеля

13.3 Важнейшие соединения элементов семейства железа

13.1 Характеристика d-элементов VIII группы

Побочная подгруппа VIII группы периодической системы охватывает три тройки (*триады*) d-элементов. Первую триаду образуют элементы железо, кобальт и никель, вторую триаду – рутений, родий и палладий, третью – осмий, иридий и платина. d-Элементы VIII группы делятся также еще на 3 подгруппы: подгруппа железа, подгруппа кобальта и подгруппа никеля.

Опыт показывает, что по свойствам Fe, Co, Ni, относящиеся к первой триаде, очень сходны между собой и в то же время сильно отличаются от элементов двух других триад. Поэтому их обычно выделяют в семейство железа. Остальные шесть d-элементов VIII группы также имеют много общих свойств и в природе всегда встречаются вместе, поэтому их объединяют в семейство платиновых металлов (таблица 13.1).

Анализируя эти данные, можно сказать, что наблюдается общая для всех d-элементов закономерность, а именно: в пределах каждой подгруппы (подгруппы железа, кобальта и подгруппы никеля) радиусы атомов сверху вниз увеличиваются, но незначительно. При этом в каждой подгруппе радиусы атомов элементов семейства платиновых металлов (рутения и осмия; родия и иридия; палладия и платины) практически одинаковы. Энергия ио-

низации ($E_{\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+}$) в каждой подгруппе сверху вниз, в общем, возрастает, вследствие чего химическая активность элементов в этом же ряду уменьшается. Восстановительная способность элементов в каждой подгруппе сверху вниз уменьшается: элементы семейства железа (Fe, Co, Ni) в ряду стандартных электродных потенциалов (E° , в) стоят до водорода, а все элементы семейства платиновых металлов – после водорода.

Таблица 13.1 – Основные параметры атомов d-элементов VIII группы

| | | Радиус атома r_a , нм | $E_{\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+}$, эВ | $E^\circ_{\text{Э}^{2+}/\text{Э}}$, в | Валентные электроны |
|-----------------------|-----------|----------------------------|--|--|------------------------|
| Подгруппа железа | Fe | 0,126 | 7,87 | -0,440 | $3d^64s^2$ |
| | Ru | 0,134 | 7,36 | - | $4d^75s^1$ |
| | Os | 0,135 | 8,70 | +0,85 | $5d^66s^2$ |
| Подгруппа кобальта | Co | 0,125 | 7,86 | -0,28 | $3d^74s^2$ |
| | Rh | 0,134 | 7,46 | +0,60 | $4d^85s^1$ |
| | Jr | 0,135 | 8,70 | +1,10 | $5d^76s^2$ |
| Подгруппа никеля | Ni | 0,124 | 7,63 | -0,250 | $3d^84s^2$ |
| | Pd | 0,137 | 8,33 | +0,83 | $4d^{10}5s^0$ |
| | Pt | 0,138 | 9,00 | +1,20 | $5d^96s^1$ |

В соединениях d-элементы VIII группы проявляют переменную степень окисления (от 0 до +8). Для элементов семейства железа характерны С.О. равные +2 и +3 (для железа еще +6). Для платиновых металлов наиболее типичные соединения, в которых их степень окисления равна +4, для палладия и платины характерна еще С.О. равная +2, а для осмия и рутения +8.

Характер связи d-элементов VIII группы в соединениях с другими элементами определяется во многом степенью окисления элемента: от преимущественно ионного характера для низких степеней окисления до кова-

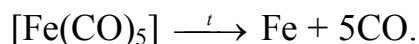
лентного в случае высоких С.О. Так, для железа (II) характерны в основном ионные соединения (FeSO_4 , FeCl_2), железо (VI) встречается лишь в виде оксоанионов – FeO_4^{2-} .

Железо – самый распространенный после алюминия металл: на его долю приходится около 1,5% атомных (или 4% массовых) земной коры. Встречается железо в виде различных соединений: оксидов, сульфидов, силикатов. Химически чистое железо находят лишь в метеоритах. К важнейшим рудам железа относятся магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 , пирит или железный колчедан FeS_2 и др.

Содержание кобальта в земной коре – 0,001% (атомный), а содержание никеля в земной коре – 0,003%. Кобальт и никель встречаются в природе в виде соединений с мышьяком и серой.

Ядро земли, по мнению ученых, состоит из железа и никеля.

Химически чистое железо можно получить электролизом водных растворов его солей (сульфатов и хлоридов). Очень чистое железо получается при термическом разложении без доступа воздуха пентакарбонила железа:



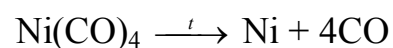
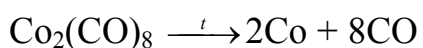
Железо можно получить также восстановлением оксидов железа водородом или алюминием:



Получение чистых Co и Ni довольно затруднительно. В результате ряда операций получают оксиды, которые затем восстанавливают углем, водородом, иногда методом алюмотермии:



Особо чистый кобальт и никель получают электролизом раствора сульфата кобальта или никеля, а также термическим разложением карбонил кобальта или никеля:

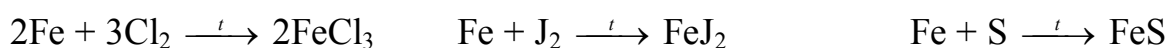
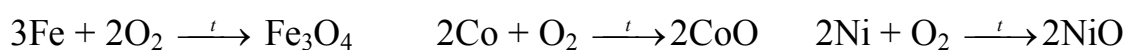


Это - металлы с характерными металлическими свойствами: металлический блеск, тугоплавки, прочны. Железо и никель относительно мягки. По сравнению с железом кобальт более тверд и хрупок. Железо относительно легко проводит электрический ток (около 19% электропроводности серебра). Электропроводность и теплопроводность кобальта и никеля примерно в 7 раз ниже, чем у серебра.

Для элементов семейства железа особенно характерны ферромагнитные свойства. Кроме притягивания магнитом, важная особенность ферромагнитных веществ заключается в том, что под действием электрического тока они сами становятся магнитами.

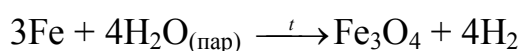
13.2 Химические свойства железа, кобальта и никеля

По химическим свойствам железо, кобальт и никель являются металлами средней активности, причем активность уменьшается в ряду $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$. В отсутствие влаги они довольно устойчивы и при обычных условиях заметно не реагируют даже с такими типичными неметаллами, как O_2 , S , Cl_2 , Br_2 . Но при нагревании, особенно в мелкоизмельченном состоянии, взаимодействие идет довольно энергично почти со всеми неметаллами:



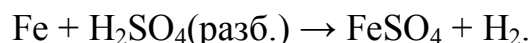
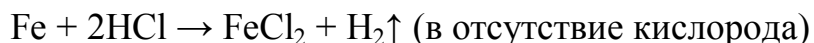
При взаимодействии с углеродом, кремнием, фосфором и азотом при нагревании образуются соответственно Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , Fe_4N .

С водой при обычных условиях элементы семейства железа не взаимодействуют. При сильном нагревании железо постепенно вытесняет из воды водород, превращаясь в оксид:



С водородом элементы семейства Fe не реагируют. В ряду стандартных электродных потенциалов металлов Fe , Co , Ni стоят до водорода, поэтому

взаимодействуют с разбавленными кислотами с выделением водорода, причем активность уменьшается при переходе от Fe к Ni.

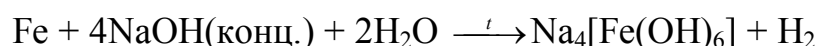


В умеренно концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 железо окисляется до Fe (III):



В концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 на холоду железо, кобальт и никель пассивируются.

В обычных условиях в растворах щелочей все три металла не растворяются, но с горячим концентрированным раствором NaOH железо реагирует.



Кроме того:

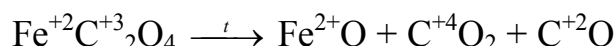
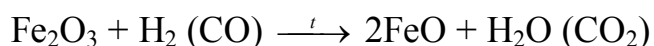


13.3 Важнейшие соединения элементов семейства железа

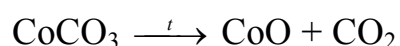
Соединения типа Э(II), С.О. = +2.

Такая С.О. характерна для всех элементов семейства железа.

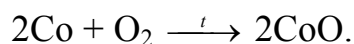
Эти оксиды (FeO – черного цвета, CoO – серо-зеленого цвета и NiO – зеленого цвета) практически не растворимы в воде. Оксид железа (II) может быть получен нагреванием Fe_2O_3 в токе H_2 (или CO) или путем термического разложения оксалата железа (II) в отсутствие воздуха.



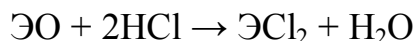
CoO и NiO получают разложением гидроксидов и карбонатов:



Оксид $\text{Co}(\text{II})$ образуется также при взаимодействии простых веществ:



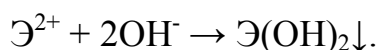
Оксиды FeO, CoO, NiO взаимодействуют легко с кислотами



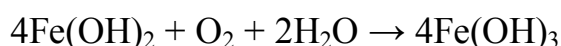
FeO и CoO при кипячении растворяются еще в концентрированных растворах щелочей, проявляя слабо амфотерный характер



Так как оксиды ЭO в H₂O не растворяются, гидроксиды получают косвенным путем. Общим методом получения Э(OH)₂, является взаимодействие растворов солей Э(II) и щелочей:



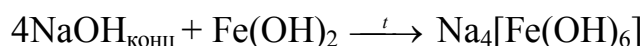
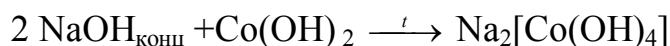
Образующиеся при этом объемистые осадки – белый Fe(OH)₂, розово-красный Co(OH)₂ и зеленый Ni(OH)₂ – сильно отличаются друг от друга по отношению к кислороду воздуха. В то время как Ni(OH)₂ с ним не реагирует, а Co(OH)₂ окисляется лишь медленно, гидроксид Fe(OH)₂ быстро переходит в Fe(OH)₃ бурого цвета.



В воде все эти гидроксиды Э(OH)₂ не растворяются, но легко растворяются в кислотах $\text{Э}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{ЭCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

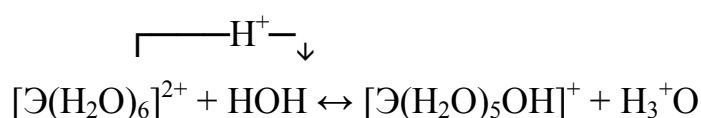
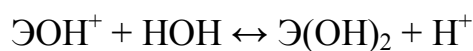
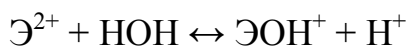
Ион Э²⁺ в растворе находится в виде аквакомплексов $[\text{Э}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

Fe(OH)₂ и Co(OH)₂ проявляют амфотерные свойства, так как при кипячении растворяются в концентрированных растворах щелочей:



Ni(OH)₂ в растворах щелочей не растворяется, проявляя лишь основные свойства.

Образуемые ионами Э^{2+} соли сильных кислот (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и др.) почти все хорошо растворяются в воде. В водных растворах подвергаются гидролизу, так как $\text{Э}(\text{OH})_2$ – слабые основания.

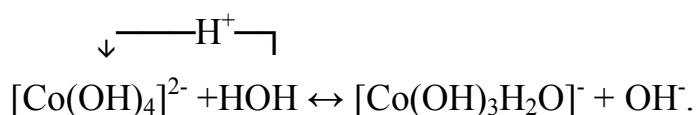


кислота

основание

Реакция среды кислая.

Производные анионных комплексов железа и кобальта ферраты (II) и кобальтаты (II) водой полностью гидролизуются

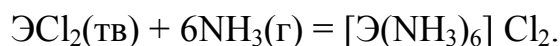


основание

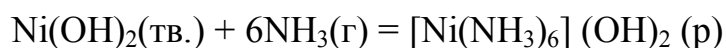
кислота

К труднорастворимым солям относятся многие соли сравнительно слабых кислот, в частности производные анионов CO_3^{2-} и PO_4^{3-} .

Железо, кобальт и никель в степени окисления +2 образуют множество комплексов. Для железа (II) наиболее типично координационное число 6, для кобальта (II) устойчивы координационные числа 6 и 4 и для никеля (II) также 6. Выше уже говорилось о катионных аквакомплексах этих элементов $[\text{Э}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$. Из катионных комплексов Э^{2+} известны также аминокомплексы $[\text{Э}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Аммиакаты образуются при взаимодействии аммиака с безводными соединениями Fe(II), Co(II) и Ni(II), например:



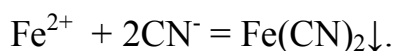
За счет образования аммиакатов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ легко растворяется в присутствии аммиака и солей аммония:



Аммиакаты железа (II), кобальта (II) и никеля (II) устойчивы лишь в твердом состоянии и при большом избытке NH_3 . При растворении в воде аммиакаты легко разрушаются:



Из анионных комплексных соединений железа важное значение имеет $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ («желтая кровяная соль»). Получается она при действии на растворы солей железа (II) растворимых цианидов (например, KCN). Вначале образуется белый осадок цианида железа (II):



В избытке KCN осадок растворяется с образованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

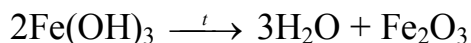


При растворении в воде комплексная соль диссоциирует на ионы калия и чрезвычайно устойчивые ионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{нест}} = 4 \cdot 10^{-36}$)

Соединения типа Э(III), С.О. = +3.

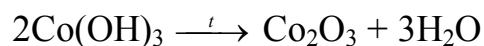
Такая степень окисления наиболее характерна для Fe. При этом в ряду Fe – Co – Ni степень окисления равная +3 для элементов становится все менее характерной. Производные Fe^{+2} и Fe^{+3} приблизительно одинаково многочисленны как среди простых, так и среди комплексных соединений. Для Co^{+3} известно много прочных комплексов, но лишь очень немного малоустойчивых простых солей. Наконец для Ni^{+3} известны лишь единичные комплексные производные.

Из этих оксидов в обычных условиях устойчив лишь Fe_2O_3 . Бурокрасный порошок Fe_2O_3 может быть получен обезвоживанием его гидрата:

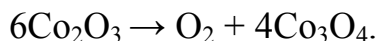


Кроме того, Fe_2O_3 встречается в природе в виде гематита Fe_2O_3 .

Co_2O_3 и Ni_2O_3 можно получить дегидратацией $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ в специальных условиях:



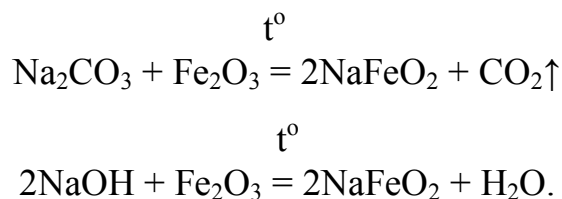
Co_2O_3 и Ni_2O_3 – неустойчивые соединения, легко разлагаются. Так, Co_2O_3 легко выделяет O_2 с переходом в Co_3O_4 :



Fe_2O_3 растворяется в кислотах с образованием светло - фиолетовых аквакомплексов $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$:



При сплавлении Fe_2O_3 со щелочами или карбонатами щелочных металлов образуются оксоферраты (III) или ферриты (соли железистой кислоты HFeO_2):



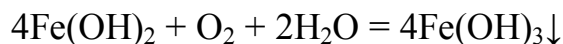
Ni_2O_3 и Co_2O_3 , растворяясь в кислотах, проявляют окислительные свойства, окисляя соляную кислоту до хлора, а из кислородсодержащих кислот выделяют O_2 .



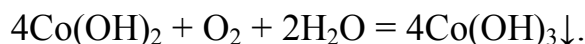
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ получается при действии щелочей на растворы солей железа (III).

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ - бурый осадок, в воде практически нерастворим.

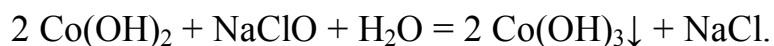
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно получить и окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$



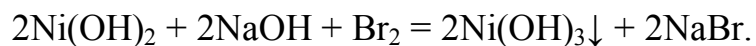
$\text{Co}(\text{OH})_3$ можно получить окислением кислородом воздуха гидроксида $\text{Co}(\text{II})$:



Окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха происходит гораздо медленнее, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Однако в присутствии сильных окислителей (NaClO) окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ протекает быстрее:



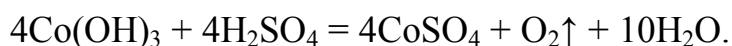
Гидроксид Ni(OH)_2 кислородом воздуха не окисляется, поэтому черный Ni(OH)_3 образуется при действии щелочей на соли никеля в присутствии сильных окислителей:



Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах с образованием аквакомплексов $[\text{Fe(OH}_2)_6]^{3+}$:



При взаимодействии Co(OH)_3 и Ni(OH)_3 и кислородсодержащих кислот соли Э^{3+} не образуются, а происходит восстановление Co^{+3} и Ni^{+3} до степени окисления +2 с выделением свободного O_2 :



Из HCl выделяется Cl_2 :

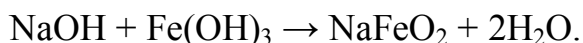


Свежеполученный Fe(OH)_3 заметно растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя гексагидроксоферраты (III).

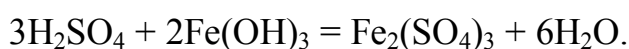


При сплавлении со щелочами образуются оксоферраты (III), называемые ферритами:

t°

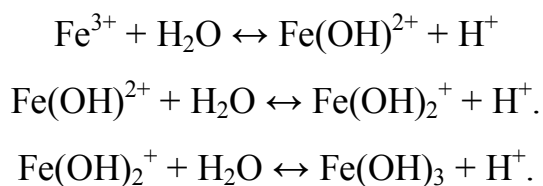


Соли Fe(III) получают окислением соответствующих солей Fe(II) азотной кислотой или H_2O_2 , KMnO_4 , Cl_2 и др., а также растворением в кислотах гидроксида железа (III).



Большинство солей хорошо растворимо в воде.

Так как основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выражены очень слабо, соли Fe^{3+} в растворах подвергаются сильному гидролизу:



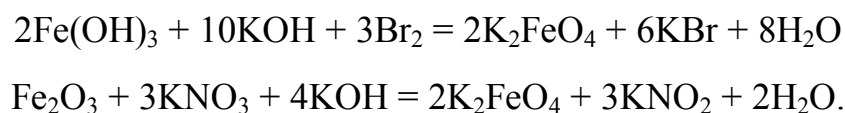
Соль $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ еще сильнее подвергается гидролизу.

Сульфат железа (III) с сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные соли – квасцы, например, железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – хорошо растворимые в воде кристаллы.

Соединения типа Э(VI)

Степень окисления +6 характерна лишь для Fe и проявляется в анионах FeO_4^{2-} .

FeO_3 и H_2FeO_4 (железная кислота) не получены, а соли (ферраты) выделены. Их можно получить при окислении Fe или соответствующих соединений в концентрированном растворе щелочи при нагревании:



Все ферраты являются очень сильными окислителями, особенно в кислой среде:



Биологическое действие железа, кобальта, никеля.

Общее содержание железа в организме человека составляет около 4,5-5 г (0,007%). Из этого количества 57% находится в гемоглобине крови, 23% – в тканях и тканевых ферментах, а остальные 20% – депонированы в печени, селезенке, костном мозге и представляют собой "физиологический резерв" железа. Железо является жизненно необходимым элементом для организма. Оно входит не только в состав кровяного пигмента гемоглобина, но также и в состав протоплазмы всех клеток. Гемоглобин играет чрез-

вычайно важную роль в дыхательной функции крови. В состав гемоглобина входит атом двухвалентного железа, который, присоединяя кислород, превращает гемоглобин в оксигемоглобин. Это очень непрочное соединение, легко диссоциирующее на гемоглобин и кислород. Железо, необходимое для синтеза гемоглобина, доставляется белком ферритином, находящимся в селезенке, печени, костном мозге. Железо также входит в состав цитохромов (сложные белки, относящиеся к классу хромопротеидов), участвующих в процессах тканевого дыхания. При недостатке железа в организме развивается железодефицитная анемия (малокровие). Даже незначительный дефицит железа ведет к утомлению, ухудшению способностей к обучению, ослаблению иммунной системы, снижению температуры тела, поседению волос, повышению ломкости ногтей, потере физической силы и выносливости, а также уменьшению выработки тиреоидного гормона. Рак желудка также связан с истощением запасов железа в организме. У женщин на истощение запасов железа может указывать постоянная неспособность сбрасывать лишний вес, связанная с пониженной активностью щитовидной железы. Кобальт принимает участие в процессе кроветворения, входит в состав витамина В₁₂ (цианокобаламина), многих важных ферментов. Кобальт необходим для усвоения железа. Органические соединения кобальта оказывают благоприятное влияние на иммунную активность. В организме взрослого человека около 1,2 мг ($2 \cdot 10^{-6}\%$) кобальта. Дефицит кобальта – это всегда дефицит витамина В₁₂, который вызывает злокачественную бессонницу, астму, невралгию и другие "злокачественные" заболевания. Назойливый звон и хронический шум в ушах, вызывающий потерю слуха, очень часто совпадает с дефицитом кобальта. У людей с диагнозом "депрессия" в крови отмечены крайне низкие показатели кобальта. Дефицит кобальта вызывает высокую частоту заболеваний эндокринной системы, особенно в районах с дефицитом кобальта в питании (наибольший де-

фицит кобальта выявлен в Латвии и Ярославской области). Подобная закономерность выявлена и в отношении системы кровообращения, рост заболевания которой, как правило, сопровождается дефицитом кобальта. Запущенные случаи дефицита кобальта вызывают разрушение слизистой желудка, малокровие, дистрофию костей и нарушения в печени. Недостаточности кобальта особенно подвержены курильщики, вегетарианцы и пожилые люди, а также все, кто страдает хроническим расстройством стула. Ведущую роль в обмене никеля в организме человека играют два белка: никельсодержащий гликопротеид (богатый аминокислотой гистидином) и никелеплазмин (относится к альфа-2-глобулинам). У человека этот белок содержит до 43% всего никеля плазмы крови. Никель участвует в гормональной регуляции организма и входит в состав ключевых ферментов. Уникальна способность никеля влиять на продукцию специальных транспортных белков, ответственных за транспорт большинства микроэлементов. Никель входит в состав факторов роста, управляющих процессами регенерации тканей, а также созреванием и дифференцировкой тканей плода. Соединения никеля управляют процессами кроветворения путем контроля обмена железа в организме (в том числе никель контролирует процессы всасывания железа в пищеварительном тракте). Никель является структурным компонентом внутренних перегородок в клетках нашего организма и отвечает за их стабильность. Никель отвечает за регуляцию противоопухолевого иммунитета, так как дефицит никеля вызывает снижение активности специальных клеток. Эти иммунные клетки (никельзависимые Т лимфоциты) выступают активаторами иммунных белков (цитокинов), запускающих ряд важнейших этапов иммунного ответа. Из органов человека наиболее богаты никелем печень, поджелудочная железа и гипофиз. Никель избирательно концентрируется в *substantia nigra* головного мозга. Средний пищевой рацион человека должен содержать не менее 20 мг же-

леза. Всасывание железа происходит преимущественно в 12-перстной кишке, но в условиях дефицита железа в организме может всасываться уже в желудке, из тонких кишок и даже из толстой кишки. Железо выделяется с мочой (около 0,5 мг в сутки), а также потовыми железами. Суточная потребность в кобальте 14-78 мкг. Из пищи мы получаем в лучшем случае 3-4 мкг в сутки. К продуктам, наиболее богатым кобальтом, относятся печень, бобовые, молоко, мясо, рыба, свекла, салат, перушка, малина и черная смородина, но, к сожалению, низкое содержание кобальта в почвах, подвергающихся интенсивной агротехнике, не позволяет рассматривать эти продукты питания как надежные источники кобальта.

Железо, подобно большинству тяжелых металлов, оказывает резорбтивно-токсическое действие на организм только при введении его в кровь или под кожу. Отравление возможно при лечении препаратами железа. Явления отравления железом выражаются рвотой, диареей (иногда с кровью), падением АД, параличом ЦНС и воспалением почек. При лечении железом могут развиваться запоры, так как железо связывает сероводород, что ослабляет моторику кишечника.

Избыток кобальта возникает при постоянном злоупотреблении инъекциями витамина В12 и пивом (ежедневное употребление в больших количествах). Избыток кобальта вызывает аллергодерматозы и астматические бронхиты, "кобальтовую миокардиодистрофию" и гиперплазию щитовидной железы ("болезнь любителей пива").

Токсическое действие никеля проявляется при вдыхании никелевой пыли. Отмечаются носовые кровотечения, "никелевая экзема" и "никелевая чесотка". Особенно токсичен карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$. При невысоких его концентрациях наблюдаются головные боли, при высоких – тошнота, рвота, одышка, повышение температуры по типу "литейной лихорадки", на-

растание сердечной слабости, синюшность кожных покровов. Смерть наступает на 10-14 день.

Тема 14 Общая характеристика элементов III группы побочной подгруппы (лантаноиды и актиноиды)

14.1 Электронные оболочки атомов лантаноидов и актиноидов

14.2 Свойства d-элементов III группы

14.3 Химические свойства элементов III группы побочной подгруппы

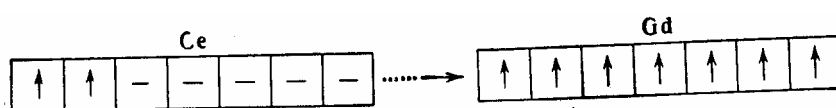
14.1 Электронные оболочки атомов лантаноидов и актиноидов

Для атома первого элемента группы ШВ—скандия ($Z=21$), расположенного в четвертом периоде, распределение электронов по уровням и подуровням таково: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^1 4s^2$. У атомов каждого из последующих элементов добавляется к оболочке лишний уровень. Конфигурация электронов, принимающих участие в образовании химических связей, может быть записана так: $d^1 s^2$, т. е. на наружном уровне находятся два парных s-электрона и на уровне, соседнем с наружным, один d-электрон. Все они проявляют однозначную валентность, равную 3. От скандия к актинию вместе с увеличением числа электронных уровней в атоме возрастают их радиусы, уменьшаются величины ионизационных потенциалов.

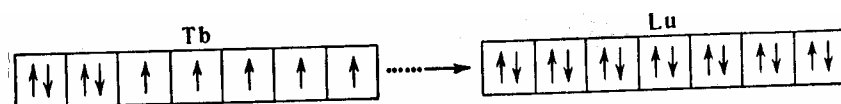
Атомы лантаноидов характеризуются заполнением электронами внутреннего 4f-подуровня, т. е. третьего уровня, считая от наружного. На наружном шестом уровне всех атомов расположено по два s-электрона. На пятом уровне, соседнем с наружным, по одному d-электрону содержится только в атомах гадолиния и лютеция; в этом отношении они напоминают атом лантана.

У атомов остальных элементов d-электрон «проскакивает» с 5d-подуровня на 4f-подуровень. Атомам этих элементов свойственны два типа электронных конфигураций: $4f^n 5d^0 6s^2$ — верхние клетки и $4f^n 5d^1 6s^2$ — нижние клетки. Для сравнения дана конфигурация атома лантана: $5d^1 6s^2$.

В атоме лантана нет электронов f-типа, поэтому его нельзя относить к лантаноидам. От атома церия до атома гадолиния в подуровне 4f имеются только непарные электроны, число которых постепенно увеличивается от 2 до 7:



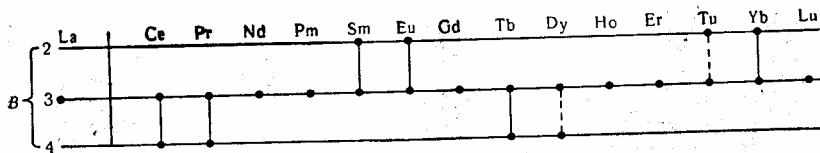
У атома тербия появляются парные f-электроны: полное комплектование-4f-подуровня заканчивается в атоме лютеция:



Гадолиний делит семейство лантаноидов пополам, лютеции его заканчивает. В качестве примера приведем общее распределение электронов по уровням и подуровням в атоме элемента самария ($Z=62$): $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^6 5s^2 p^6 6s^2$.

Валентность гадолиния и лютеция обуславливается только $d^1 s^2$ -электронами и равна 3. У атомов других элементов валентными являются наружные s-электроны и часть внутренних f-электронов. Чаще всего от атомов отрываются два s- и один f-электрон, поэтому наиболее характерная валентность 3.

Но у первых двух элементов, стоящих после лантана и гадолиния, возможна потеря четырех электронов, в результате чего валентность повышается до 4. У каждых двух элементов, стоящих до гадолиния и лютеция, возможна потеря только двух наружных s-электронов: они могут проявлять валентность 2. Валентность (В) лантаноидов представлена схемой:



До сих пор окончательно не выяснено существование соединений четырехвалентного диспрозия (см. пунктирную черту). Для шести элементов — Nd, Pm, Gd, Ho, Er и Lu — характерна единственная форма валентности, равная 3.

Радиусы атомов лантаноидов были определены из кристаллических структур металлов. Большинство их имеет гексагональные решетки, европий имеет решетку объемноцентрированного куба, а иттербий — кубическую. Для церия, празеодима и неодима известно по две различные модификации. На рисунке 14.1 показано изменение величин радиусов атомов (сплошная линия) лантаноидов в зависимости от увеличения Z . Элементы, проявляющие валентность 2, характеризуются резким возрастанием радиусов их атомов (у европия и иттербия), а для остальных вместе с ростом Z происходит уменьшение радиусов атомов, сжатие последних, называемое лантаноидным сжатием или контракцией.

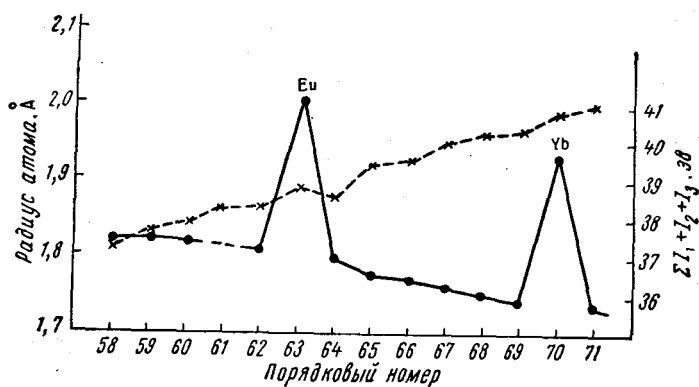


Рисунок 14.1 – Изменения атомных радиусов (сплошная линия) и ионизационных потенциалов (пунктир) лантаноидов с ростом порядковых номеров

На рисунке 14.1 приведена кривая энергии ионизации (пунктирная линия) нейтральных атомов при переходе в трехзарядные положительные ионы (суммарный потенциал отрыва трех электронов), из которой видно постепенное возрастание энергии ионизации и уменьшение восстановительной активности. Уменьшение радиусов ионов лантаноидов (Me^{3+}) с увеличением заряда ядер происходит строго последовательно: от 1.18 А у церия до 0,99 А у лютеция и убедительно иллюстрирует лантаноидное сжатие (рис. 14.2)

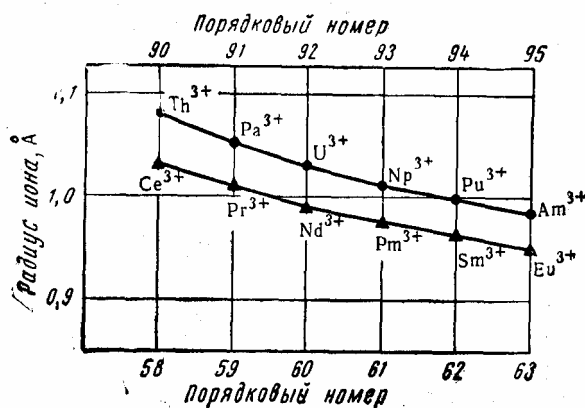


Рисунок 14. 2 – Сжатие (контракция) ионов лантаноидов и актиноидов

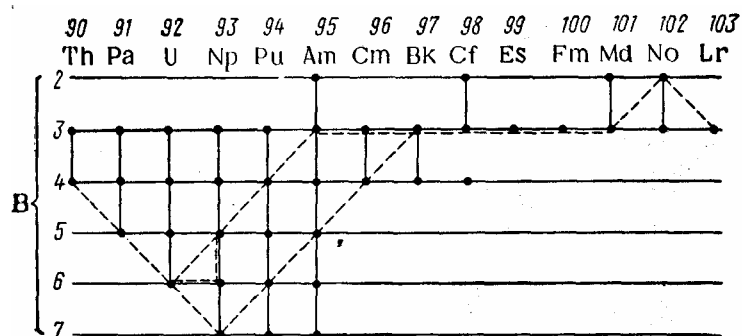
Атомы актиноидов характеризуются заполнением электронами внутреннего 5f-подуровня, но для атомов 99-103 элементов электронное распределение еще окончательно не выяснено, а для некоторых актиноидов приняты по две возможные конфигурации.

Из этих данных видно, что, только начиная с 95 элемента Am, электроны распределяются в атомах актиноидов так же, как в атомах лантаноидов. У атомов первых пяти элементов возможны по две конфигурации распределения, и окончательно выбрать истинную из них пока не представляется возможным. Несомненно, что элемент кюрий, подобно гадолинию, делит семейство пополам, а элементом лоуренсием это семейство заканчивается.

Очевидно, что, начиная с атома 97-го элемента — берклия, в орбиталях 5f-подуровня появляются парные электроны.

По сравнению с атомами лантаноидов атомы актиноидов имеют больший радиус, электроны удерживаются ядрами слабее, а потому число теряемых электронов иногда достигает семи.

Возможные формы валентности (б) актиноидов представлены схемой:



Пунктирной линией отмечены наиболее устойчивые формы валентности. От тория до урана устойчивая валентность возрастает от 4 до 6, затем она снижается до трех и сохраняется как стабильная форма от Am до Lr. За последние три года в Институте физической химии АН СССР были получены соединения нептуния (VII), плутония (VII) и америция (VII).

Подобно ионам лантаноидов, у ионов актиноидов с ростом Z происходит сжатие (см. рис. 14.2) и, следовательно, можно говорить об актиноидной контракции.

Причиной актиноидного сжатия является постепенное заполнение электронами 5f-подуровня, а лантаноидного - заполнение электронами 4f-подуровня.

Есть и другие данные, которые указывают на заметное сходство актиноидов и лантаноидов.

Это однотипность их химических соединений (основное окислительное число элементов +3), сходство по ряду химических и физических свойств.

Из химических свойств следует отметить высокую реакционную способность тех и других как металлов и ослабление ее с возрастанием заряда ядер в связи с уменьшением радиусов атомов. Из физических свойств можно указать на парамагнетизм, свойственный как лантаноидам, так и актиноидам и обусловленный тем, что замкнутые оболочки $6s^3$ и $6p^6$ последних достаточно хорошо экранируют недостроенный 5f-подуровень.

Однако актиноиды и лантаноиды имеют и различия. Актиниды менее сходны между собой, чем лантаноиды. В природе встречаются только первые три (Th, Pa, U). Актиниды более металличны, у многих из них диапазон окислительных чисел больше (от +2 до +7), чем у лантаноидов (от +2 до +4), и т. д. Определенные различия в свойствах актиноидов и лантаноидов обусловлены, в первую очередь, более низкими значениями энергии связи с ядрами 5f-электронов у актиноидов по сравнению с 4f-электронами у лантаноидов и более слабым экранированием ядра электронами 5f-подуровня по сравнению с 4f-подуровнем.

Менее последовательное изменение свойств в ряду актиноидов (особенно в начале ряда) объясняется тем, что у них 5f- и 6d-электроны практически неразличимы по величине энергии. В связи с этим энергия, необходимая для перехода электронов с одного уровня на другой, мала и в некоторых случаях сравнима с энергией химической связи.

Причиной большей металличности актиноидов является то, что их атомные радиусы больше, чем у лантаноидов. Поэтому 5f-электроны у актиноидов более удалены от ядра и более подвижны, чем 4f-электроны у лантаноидов.

14.2 Свойства d-элементов III группы

Большинство свойств скандия, иттрия, лантана и актиния изменяется линейно (табл.14.1). Нелинейно изменяются, с отступлением для иттрия, атомные объемы, температуры плавления и теплоты сублимации.

Рассматриваемые металлы серебристо-белого цвета. Для каждого из них, кроме актиния, характерны по два кристаллических видоизменения, различающихся типами решеток, их параметрами, а также плотностью. Скандий и иттрий относятся к легким металлам.

Лантаноиды — серебристо-белые металлы; желтоватый оттенок характерен для Pr и Nd. Все они — тяжелые металлы плотностью от 5,245 до 9 849 г/см³, отличающиеся относительно высокими температурами плавления и кипения, причем наиболее низкие температуры плавления имеют церий, европий и иттербий. Большинство лантаноидов парамагнитны, а гадолиний, диспрозий и гольмий ферромагнитны. Ряд физических констант лантаноидов нельзя считать достоверными, так как получение этих металлов в чистом виде чрезвычайно затруднено (таблицы 14.1, 14.2).

Таблица 14.1 – Свойства скандия, иттрия, лантана и актиния

| Символ | Порядковый номер | Радиус атома | Ионизационный потенциал, <i>e</i> | Плотн. г/см ³ | Температура, °С | | Теплота, кдж/г-атом | |
|--------|------------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------|------|---------------------|------------|
| | | | | | Плавл. | Кип. | Плавл. | сублимации |
| Sc | 21 | 1,64 | 6,54 | 3,04 | 1423 | 2450 | 16,11 | 347 |
| Y | 39 | 1,81 | 6,38 | 4,34 | 1500 | 3230 | 17,15 | 426,8 |
| La | 57 | 1,877 | 5,61 | 6,18 | 875 | 3370 | 11,30 | 416,7 |
| Ac | 89 | 1,88 | - | 10,06 | 1050 | 3050 | 14,2 | 384,9 |

Актиноиды — металлы серебристо-белого или серебристо-серого цвета. Физические свойства их полностью еще не изучены (таблица 14.3).

Лантаноиды — металлы тяжелые. Плотность их возрастает от тория к неутюкю, а затем падает. Металлы с порядковыми номерами 97 и выше в чистом виде еще не получены.

Таблица 14.2 – Основные параметры

| По- рядк. номер | Сим- вол | Ради- ус атома | Плотн. , г/см ³ | Температура, °С | | Элек- тродн. потенци- ал, в | Теплота плавл., кдж/г- атом |
|-----------------------|-------------|----------------------|-------------------------------|--------------------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | | | Плав л. | Кип. | | |
| 58 | Ce | 1,825 | 6,768 | 804 | 3470 | -2,3 | 5,18 |
| 59 | Pr | 1,828 | 6,769 | 935 | 3017 | -2,2 | 6,90 |
| 60 | Nd | 1,821 | 7,007 | 1024 | 3210 | -2,2 | 7,13 |
| 61 | Pm | 1,81 | 7,220 | 1168 | 1670 | -2,2 | 12,5 |
| 62 | Sm | 1,802 | 7,536 | 1072 | 1670 | -2,2 | 8,62 |
| 63 | Eu | 2,042 | 5,245 | 826 | 1430 | -2,2 | 8,37 |
| 64 | Gd | 1,802 | 7,886 | 1312 | 2830 | -2,2 | 8,79 |
| 65 | Tb | 1,782 | 8,253 | 1368 | 2480 | -2,2 | 9,20 |
| 66 | Dy | 1,773 | 8,559 | 1380 | 2330 | -2,2 | 15,90 |
| 67 | Ho | 1,776 | 8,779 | 1500 | 2380 | -2,1 | 17,15 |
| 68 | Er | 1,757 | 9,062 | 1525 | 2390 | -2,1 | 17,15 |
| 69 | Tm | 1,746 | 9,318 | 1600 | 1720 | -2,1 | 17,99 |
| 70 | Yb | 1,940 | 6,953 | 824 | 1320 | -2,1 | 6,28 |
| 71 | Lu | 1,734 | 9,849 | 1675 | 2680 | -2,1 | 18,83 |

14.3 Химические свойства элементов III группы побочной подгруппы

При химических реакциях от атомов скандия, иттрия и лантана могут отрываться по три электрона. Эти металлы являются сильными восстановителями; из них наиболее активен лантан. Примыкающие к лантану лантаноиды также являются сильными восстановителями, активность которых от церия к лютецию уменьшается. При окислении атомы лантаноидов, как общее правило, проявляют валентность 3. Первые пять элементов от церия

до европия, включая лантан, называются цериевыми или церитовыми элементами. Остальные элементы вместе с иттрием называются иттриевыми элементами. Они являются более тугоплавкими металлами, чем цериевые. Упомянутое деление основано на том, что в одних природных минералах сосредоточены преимущественно цериевые элементы, из которых наиболее распространенным является церий, а в других — иттрий вместе с остальными элементами.

Таблица 14.3 – Основные параметры атомов элементов

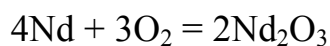
| Порядк. номер | Символ | Радиус атома | Радиус она Me^{3+} | Плотн., $г/см^3$ | Температура плавления, $^{\circ}C$ | Электродный потенциал Me/Me^{3+} , в |
|---------------|--------|--------------|----------------------|------------------|------------------------------------|--|
| 90 | Th | 1,82 | 1,08 | 11,3-11,7 | 1842 | - |
| 91 | Pa | 1,63 | 1,06 | 15,37 | 1550 | - |
| 92 | U | 1,43 | 1,04 | 19,05 | 1133 | -1,6 |
| 93 | Np | 1,31 | 1,02 | 19,50 | 640 | -1,0 |
| 94 | Pu | 1,56 | 1,01 | - | 639,5 | -1,5 |
| 95 | Am | 1,82 | 1,00 | 13,67 | 1176 | - |
| 96 | Cm | 1,54 | - | 19,262 | - | - |

Восстановительные свойства цериевых элементов, имеющих больший радиус атома, выражены сильнее, чем иттриевых

Актиноиды являются еще более энергичными восстановителями, чем лантаноиды.

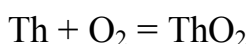
Отношение к кислороду. При обычных условиях скандий, иттрий и лантан окисляются с поверхности кислородом с образованием защитной пленки. В нагретом состоянии эти металлы сгорают в кислороде, образуя оксиды состава Me_2O_3 . Наиболее энергично окисляется лантан, что следует из сопоставления теплот образования оксидов: Sc_2O_3 , Y_2O_3 и La_2O_3 , которые соответственно равны 284, 295, 311 кДж/г-экв.

При обычной температуре на воздухе или в атмосфере кислорода цериевые металлы быстро тускнеют вследствие окисления; иттриевые металлы в этих условиях более устойчивы. При повышенной температуре (200⁰С и выше) все они окисляются быстро, образуя оксиды типа Me₂O₃, например:



Исключение составляют Се, Рг и Ть, которые, соединяясь с кислородом, образуют оксиды состава СеО₂, Pr₆O₁₁ и Ть₄O₇, являющиеся более устойчивыми соединениями, чем Me₂O₃.

Актиноиды окисляются на воздухе уже при комнатной температуре, образуя соответствующие оксиды, например:

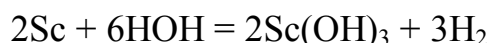


Отношение к другим элементарным окислителям. Скандий, иттрий и лантан при повышенной температуре соединяются с галогенами, азотом, водородом, серой с образованием галидов, нитридов, гидридов, сульфидов и др. В этих реакциях наиболее активно ведет себя лантан.

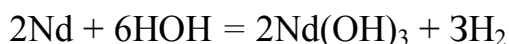
Актиний образует большое количество различных соединений, но их свойства пока изучены на микроколичествах элемента.

Лантаноиды и актиноиды довольно энергично реагируют с галогенами, водородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, образуя соответствующие соединения.

Отношение к воде. Скандий, иттрий и лантан с водой реагируют очень медленно, покрываясь защитной пленкой гидроксидов, например:

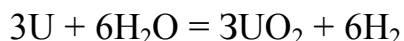


Лантаноиды медленно на холоду, быстрее при нагревании разлагают воду с выделением водорода:



Иттриевые металлы по отношению к воде более стойки, чем цериевые.

Взаимодействуют с водой и актиноиды. Порошок металлического урана, например, медленно разлагает воду уже при обычных условиях:

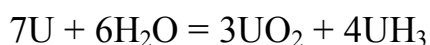


Массивные куски урана реагируют с кипящей водой.

Выделяющийся водород соединяется с металлом, образуя гидрид;

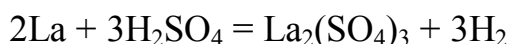


Суммарная реакция взаимодействия урана с парами воды выражается уравнением



Этот процесс происходит весьма энергично, что заставляет надежно защищать уран от контакта с водой в ядерных реакторах, где вода используется в качестве охлаждающего агента или замедлителя.

Отношение к кислотам. По значениям электродных потенциалов скандий, иттрий и лантан близки к щелочноземельным металлам (от -2,0 до -2,4 в). Они легко растворяются в кислотах с выделением водорода, например:



Следует отметить, что электродные потенциалы лантаноидов имеют отрицательное значение и колеблются от -2,3 до -2,1 В. Поэтому лантаноиды легко взаимодействуют со всеми кислотами, образуя растворимые в воде соли. С фосфорной и плавиковой кислотами они не реагируют, так как соответствующие соли не растворяются в воде. При погружении металлов в растворы этих кислот на их поверхности образуются защитные пленки фосфатов или фторидов.

Электродные потенциалы изученных в химическом отношении актиноидов (тория, урана, нептуния и плутония) изменяются от -1,6 до -1,4 В. Поэтому кислоты, как правило, энергично растворяют их. Азотная кислота растворяет куски урана G умеренной скоростью, но при растворении в ней тонко измельченного урана может произойти сильнейший взрыв.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Глинка, Н.Л. Общая химия. [Текст]: учебное пособие для вузов/ Под ред. А.И.Ермакова. – изд. 31-е, исправленное / Н.Л.Глинка. - М.: Интеграл - Пресс, 2005. – 727 с.
- 2 Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник для вузов/ Н.Н.Павлов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 448 с.
- 3 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. [Текст]: учебник для вузов/ Н.С.Ахметов. – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, Изд.центр «Академия», 2001. – 743 с.
- 4 Ахметов, Н.С., Азизова, М.Г., Бадыгина, Л.И. [Текст]: Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: учеб.пособие, 3-н изд. перераб.и доп./ Н.С.Ахметов, М.Г.Азизова, Л.И.Бадыгина. – М.: Вышш.шк., Изд.Центр “Академия”, 1999. – 368 с.
- 5 Бабков, А.В., Попков, В.А. Общая и неорганическая химия [Текст]: пособие для старшеклассников и абитуриентов/ А.В.Бабков, В.А.Попков. – М.: Изд-во МГУ, Изд-во “Черо”, 1998. – 384 с.
- 6 Химический анализ [Текст]: учеб. Пособие /Е.В.Барковский, С.В.Ткачѳв, Г.Э.Атрахимович и др., под.общ.ред. Е.В.Барковского. – Мн.: Вышш.шк., 1997. – 176 с.
- 7 Суворов, А.В., Никольский, А.Б. Общая химия [Текст]: учебное пособие для вузов/ А.В.Суворов, А.Б.Никольский. – СПб.: Химия, 1995. – 624 с.
- 8 Неорганическая химия [Текст]: [учебное пособие для вузов/ Ю.Д.Третьяков и др.]. – М.: Химия, 2001. – 564 с.
- 9 Практикум по неорганической химии [Текст]: [учебное издание для вузов / В.П.Зломанов и др.]. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 354 с.

Учебное издание

Свириденко Валентина Григорьевна
Шумилин Владимир Анатольевич
Хаданович Альбина Викторовна
Дроздова Наталья Ивановна

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

ТЕКСТЫ ЛЕКЦИЙ ПО РАЗДЕЛУ «ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

*для студентов 1 курса
специальности 1 – 310101 – «Биология (научно-педагогическая дея-
тельность)»*

В авторской редакции

Редактор Е.Ф. Зайцева
Корректор В.В. Калугина

Лицензия ЛИ №02330/0133208 от 30.04.03.

Подписано в печать _____. Формат 60x84 1/16 Бумага писчая №1. Гарни-
тура «Таймс». Усл. печ. л. __. Уч.-изд.л. __. Тираж ____ экз. Заказ № ____.

Отпечатано с оригинал-макета на ризографе
учреждения образования
«Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины»
Лицензия ЛП №02330/0056611 от 16.02.04.
246019, г.Гомель, ул. Советская, 104