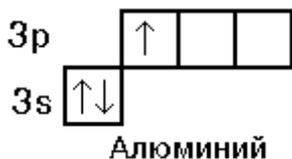


P-ЭЛЕМЕНТЫ

4.1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. К элементам 3A группы относят бор, алюминий, галлий, индий, таллий. На внешнем уровне их атомы содержат 3 электрона (s^2p^1). В невозбужденном состоянии имеется 1 неспаренный p-электрон, в возбужденном - 3 неспаренных электрона. Элементы этой группы образуют чаще три связи. Типичная степень окисления +3, и только таллий проявляет степень окисления +1 и +3.



1. У атома бора преобладают неметаллические свойства, поскольку у него небольшой атомный радиус и относительно высокая электроотрицательность. По мере увеличения атомных радиусов усиливаются металлические свойства. Алюминий, галлий, индий, таллий - амфотерные металлы. У последних двух элементов преобладают металлические

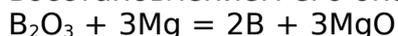
свойства.

2. Элементы 3A группы образуют оксиды и гидроксиды с общей формулой $Э_2O_3$ и $Э(OH)_3$. B_2O_3 - кислотный оксид, гидроксид бора - $B(OH)_3$ известен как борная кислота (H_3BO_3), Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 - амфотерные оксиды, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ - амфотерные гидроксиды. Tl_2O - основной оксид, $TlOH$ - основной гидроксид.

3. Все оксиды (кроме B_2O_3), гидроксиды (кроме H_3BO_3) плохо растворимы в воде.

Соли алюминия, галлия, индия, таллия подвержены гидролизу.

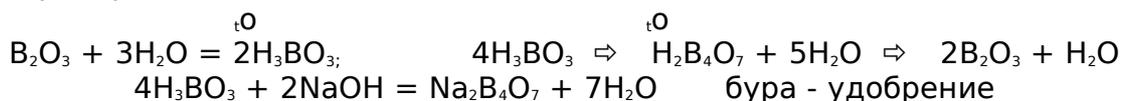
БОР. Основной минерал - бура - $Na_2B_4O_7$. Бор неметалл, типичные степени окисления +3 и -3, получают восстановлением его оксида магнием:



Бор неметалл, характерные степени окисления +3 и -3. Растворяется в кислотах-окислителях, но солей подобно Al, Ga, In, Tl не образует, а превращается в борную кислоту.



При нагревании бор реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом, образуя соответственно B_2O_3 , BCl_3 , B_2S_3 , BN , а с водородом - бороводороды B_2H_6 - диборан, B_4H_{10} - тетраборан. Оксид бора - B_2O_3 - кислотный оксид, растворяясь в воде дает слабую борную кислоту - H_3BO_3 . Борная кислота это твердое белое вещество, при нагревании утрачивает воду, превращаясь в тетраборную кислоту, а затем и в оксид бора. При действии щелочей на борную кислоту образуются соли тетраборной кислоты.

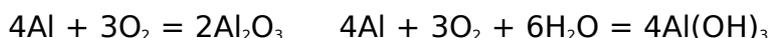


4.2. АЛЮМИНИЙ

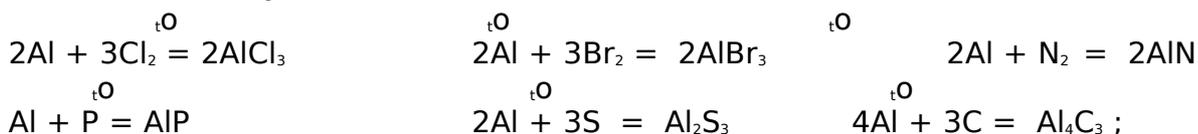
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Распространенность в земной коре - 9%. Единственный природный изотоп - $^{27}Al_{13}$. Почти весь алюминий сосредоточен в алюмосиликатах: $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - ортоклаз; $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ - альбит; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ - анортит; $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ - слюда; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ - каолин. Большую ценность для получения алюминия имеют бокситы - $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; криолит - Na_3AlF_6 ($AlF_3 \cdot 3NaF$); нефелин - $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Алюминий - серебристо-белый металл, легко проводит электрический ток, образует сплавы с другими металлами. Характерная степень окисления +3. Довольно активный металл и вступает во множество реакций. Однако, на воздухе покрыт прочной оксидной пленкой (Al_2O_3), которая не удаляется при механической обработке и нагревании, что придает стойкость изделиям из алюминия к внешним воздействиям. Наличие оксидной пленки придает тугоплавкость алюминию ($2050^\circ C$), тогда как алюминий, лишенный защитной пленки, плавится при $660^\circ C$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

1. Взаимодействие с кислородом. Защитная пленка препятствует окислению на воздухе. Но при тонком измельчении и устранении оксидной пленки (погружением в горячую щелочь) алюминий сгорает с ослепительным блеском ($\Delta H = -1676$ кДж/моль), с образованием оксида алюминия, а в присутствии воды - гидроксида алюминия.



2. Элемент активно реагирует с неметаллами, сгорая в атмосфере фтора и хлора, соединяясь с бромом, иодом, серой, азотом, фосфором, углеродом при нагревании. С водородом прямо не взаимодействует и гидриды типа $(\text{AlH}_3)_n$ получают косвенным путем.



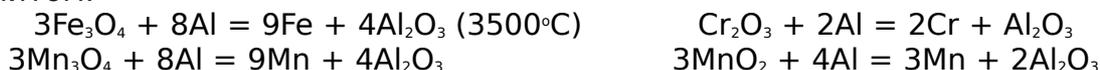
Нитриды, фосфины, сульфиды, карбиды гидролитически неустойчивы:



3. При нагревании алюминий (лишенный оксидной пленки) образует с водой оксид алюминия, а без нагревания - гидроксид алюминия.



4. Вследствие большого сродства к кислороду алюминий отнимает кислород у оксидов металлов. Эта реакция протекает с выделением огромного количества тепла. Порошкообразный алюминий используется для получения и сваривания металлов (метод алюмотермии), а смесь порошка алюминия и Fe_3O_4 называется термитом.



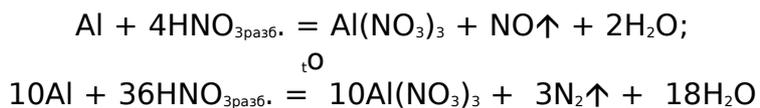
5. Алюминий вытесняет из растворов солей менее активные металлы.



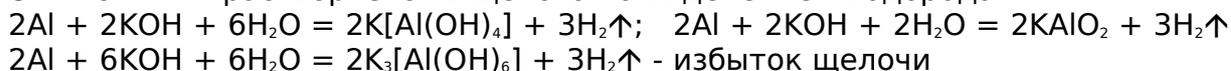
6. Алюминий растворяется в кислотах-неокислителях с выделением водорода (в фосфорной и уксусной кислоте растворяется при нагревании).



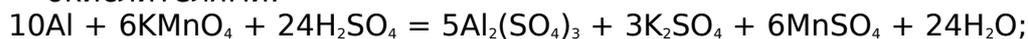
7. Алюминий пассивируется концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 , поэтому эти кислоты можно хранить в алюминиевой таре, но реагирует с разбавленной азотной кислотой.

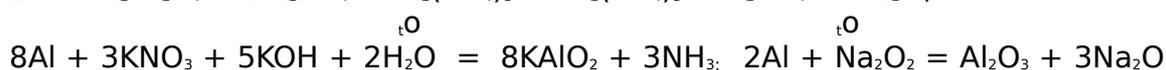


8. Алюминий растворяется в щелочах с выделением водорода.



9. Алюминий растворяется в растворах окислителей и сплавляется с окислителями:





ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЯ. Главный способ это электролиз расплава оксида алюминия.

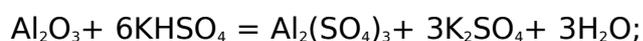
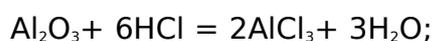


4.4. ОКСИД АЛЮМИНИЯ (ГЛИНОЗЕМ)

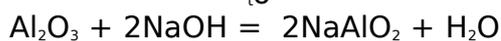
Al₂O₃ - белое тугоплавкое вещество. Природные разновидности - корунд (по твердости уступает только алмазу, используется как наждак), рубин (содержит оксиды железа и титана), сапфир (содержит оксиды хрома). Аморфный глинозем используется как адсорбент. Его получают сжиганием алюминия или прокаливанием гидроксида алюминия:



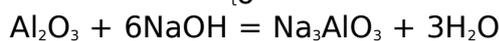
Не растворяется в воде. Амфотерный оксид. Взаимодействует с кислотами и кислыми солями (с трудом) и щелочами (легко).



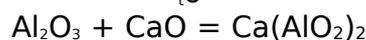
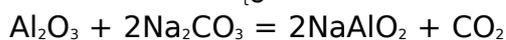
тетрагидроксиалюминат Na



метаалюминат Na

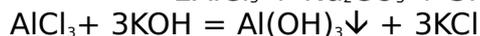
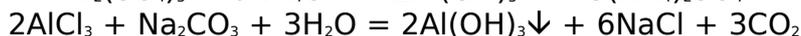


ортоалюминат Na

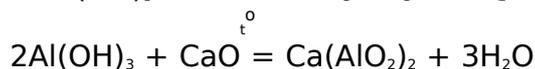
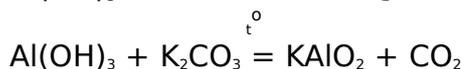
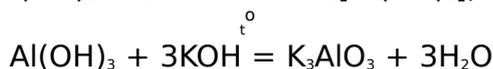
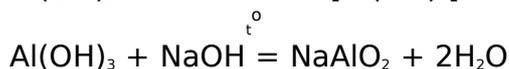
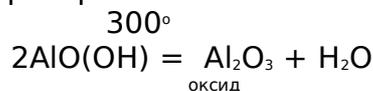


4.5. ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Al(OH)₃ - существует в кристаллической и аморфной форме, обе формы нерастворимы в воде. Получают его действием щелочей на соли алюминия или их гидролизом. При избытке щелочи образовавшийся гидроксид алюминия образует комплексную соль.

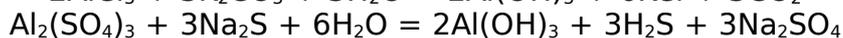
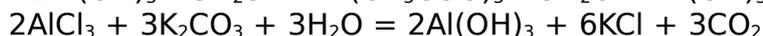


При нагревании гидроксид алюминия постепенно утрачивает воду, превращаясь в оксид. Обладает амфотерными свойствами:

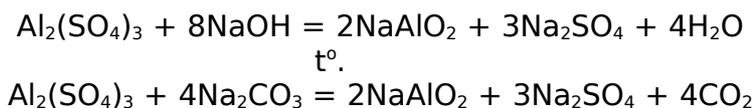


4.6. СОЛИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВЫ.

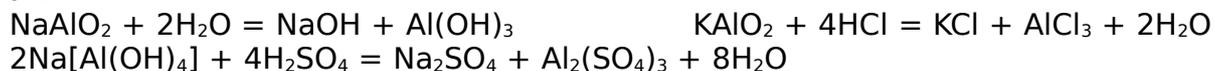
Соли алюминия легко растворимы в воде, многие из них подвержены гидролизу. Карбонаты алюминия не образуют вовсе.



Алюминаты образуются при сплавлении солей алюминия со щелочами и содой:



Мета- и ортоалюминаты легко гидролизуются и разрушаются под действием кислот.



Алюминий используют для изготовления сплавов, деталей, защитного покрытия других металлов, алюмотермии. Важнейшие сплавы: Дюралюминий - Al - 93%, Cu - %, Mg - 1%, Mn - 1%; Силумин: Al- 86-88%, Si - 12-14%; Магналий: Al - 80-97%, Mg - 3-20%; Соли алюминия: AlCl_3 - катализатор в органической химии, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - коагулянт для очистки воды, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - алюмокалиевые квасцы - дубление кож.

УГЛЕРОД

Помимо свойств, присущих элементам главной подгруппы IV группы (см. ниже), углерод имеет особые свойства. Он способен образовывать длинные цепи соединенных между собой атомов, между его атомами возникают как ординарные так и кратные связи. Практически во всех соединениях углерода преобладают ковалентные связи.

Природный углерод имеет 2 стабильных изотопа: $^{12}\text{C}_6$ - 98,9%, $^{13}\text{C}_6$ - 1,1%. Известны и радиоактивные изотопы.

В литосфере углерода - 0,35%. В свободном состоянии углерод образует месторождения графита, алмазов. Много углерода имеется в составе углей, нефти, природного газа, минералов - известняка (CaCO_3), магнезита (MgCO_3), доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), малахита - $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. В воздухе углерод присутствует в виде CO_2 .

11.1. Аллотропические модификации углерода.

Алмаз - наиболее твердое вещество, представлен прозрачными, сильно преломляющими свет, кристаллами, не проводит электрический ток. Устойчив к действию кислот и щелочей, сгорает до диоксида углерода при 700 - 800° С. Кристаллическая решетка атомная тетраэдрическая. Каждый атом углерода располагается в центре тетраэдра, четыре вершины которого заняты другими атомами углерода. Связи между атомами углерода ковалентные и очень прочные. По сути кристалл алмаза это одна гигантская молекула.

Графит - темносерое вещество с металлическим блеском, мягок, хорошо проводит электрический ток. Жаростоек, замедляет движение нейтронов. В графите атомы углерода размещены слоями, причем каждый слой представлен полициклическими молекулами (конденсированные шестиугольные ядра). Связи между атомами углерода в пределах циклов достаточно прочные, но связи между слоями очень слабые (межмолекулярные взаимодействия), поэтому графит легко расслаивается на чешуйки под действием внешних сил.

Карбин - твердое белое кристаллическое вещество. Это линейный полимер, в котором чередуются ординарные и тройные связи.



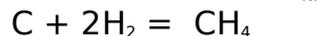
Угли всех разновидностей (антрацит, каменный и бурый уголь), кокс, сажа являются разновидностями графита с разупорядоченной кристаллической структурой.

Древесный и костяной уголь получают нагреванием древесины или костей без доступа воздуха. Образующиеся газы пробуравливают в частичках угля многочисленные поры. Для очистки пор от загрязнений угли обрабатывают горячим паром. Так получают активные угли, которые обладают большой адсорбционной способностью. Адсорбция веществ состоит в проникновении молекул в поры угольных частиц. Адсорбция это процесс поглощения одного вещества другим веществом. Угольные адсорбенты применяют в противогазах, для очистки сахарного сиропа, масел, как лекарственное средство.

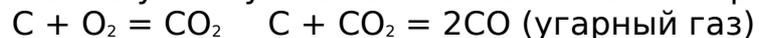
11.2. Химические свойства углерода

Химические свойства углерода обычно рассматриваются на примере графита или углей, поскольку алмаз химически неактивен. Углерод малоактивное вещество и в реакции вступает при нагревании или поджигании, что связано с затратами энергии для разрушения кристаллической решетки.

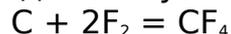
1. Взаимодействие с водородом происходит при высокой температуре и наличии катализатора.



2. Взаимодействие с кислородом. При сгорании углей образуется диоксид углерода (CO₂). Реакция экзотермична (ΔH = -395 кДж/моль), хотя и требует инициации (поджигания). Если не хватает кислорода то часть несгоревшего угля взаимодействует с диоксидом углерода, образуя монооксид углерода. Для предотвращения образования токсического угарного газа, сжигание угля нужно вести в избытке кислорода.



3. Углерод непосредственно взаимодействует только с фтором. Соединения с хлором, бромом, иодом получают косвенным путем.

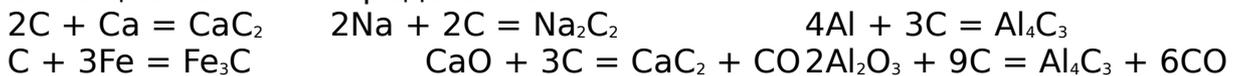


4. Углерод при нагревании соединяется с серой и азотом.

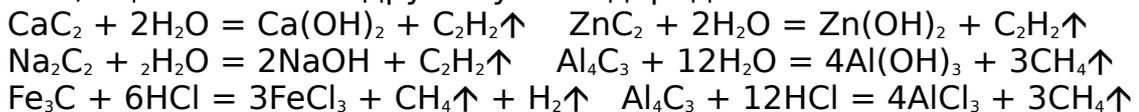


Сероуглерод является хорошим растворителем жиров, смол, лаков.

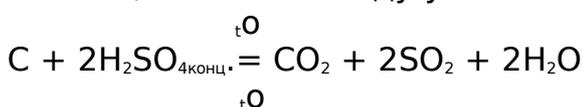
5. При высокой температуре углерод образует с металлами или их оксидами карбиды. В карбидах углерод может иметь степени окисления не отвечающие обычным представлениям.



Карбиды гидролизуются водой, разрушаются кислотами с образованием метана, ацетилен или других углеводородов.

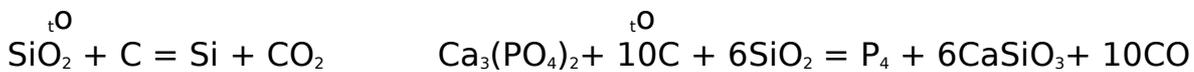


6. При нагревании углерод окисляется азотной и конц. серной кислотами, хотя на холоду устойчив к действию этих и других кислот.

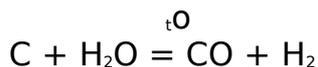




7. Уголь при нагревании проявляет сильные восстановительные свойства, что используется в металлургии. Восстановителем является как сам углерод, так и, образующийся при сгорании угля, монооксид углерода.



8. При высокой температуре (1000° C) уголь разлагает воду:



А. Применение углерода

1. Сажу используют как наполнитель при производстве резины и как типографскую краску.
2. Соединения углерода - каменный уголь, природный газ, нефть - топливо.
3. Восстановитель в металлургии.
4. Адсорбент.

Б. Монооксид углерода - CO

Степень окисления углерода в CO +2, но валентность равна 3. Две ковалентных связи образуются по обменному механизму и одна связь по донорно-акцепторному (свободная орбиталь принадлежит невозбужденному атому углерода, а пара электронов - кислороду).

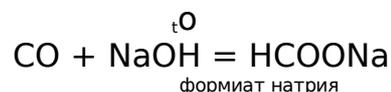
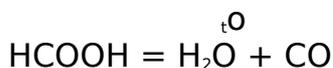


Наличие в молекуле CO неподеленной пары s-электронов углерода, обуславливает ее высокую реакционную способность.

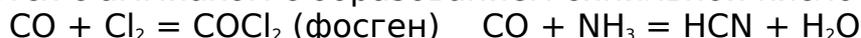
1. Горение CO происходит с выделением большого количества тепла:



2. С водой монооксид углерода не образует соединений (индифферентный оксид), хотя формально это ангидрид муравьиной кислоты, поскольку при нагревании кислота распадается с образованием CO. При пропускании CO над раскаленной щелочью образуется соли муравьиной кислоты.



3. При нагревании CO с хлором образуется фосген (хлорангидрид угольной кислоты) - ценный продукт для органических синтезов. Соединяется с аммиаком с образованием синильной кислоты.



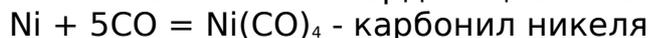
4. Присоединяет водород и в зависимости от условий образует метанол или метан



5. Монооксид углерода сильный восстановитель, и в этом качестве используется в металлургии. При обычной температуре окисляется только I₂O₅, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, остальные окисляют при нагревании.



6. Образует при нагревании с металлами координационные соединения - карбонилы



В. Получение монооксида углерода

1. В лаборатории получают дегидратацией муравьиной или щавелевой кислот:



2. В промышленности получают:

- восстановлением CO₂ углем (генераторный газ).

- разложением воды углем (водяной газ).



Г. Диоксид углерода - CO₂ (углекислый газ)

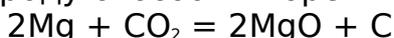
Молекула CO₂ имеет линейное строение (O=C=O) и малополярна. Поэтому диоксид углерода плохо растворим в воде. Он тяжелее воздуха и накапливается в колодцах, погребах, вытесняя кислород и может быть причиной удушья. Сжижается при -75° С или под давлением 50 ат. Если CO₂ выпускать из баллона, где он находится под давлением, то образуется сухой лед.

1. Диоксид углерода при растворении в воде образует угольную кислоту, хотя большая часть молекул CO₂ растворена физически (без превращения в угольную кислоту).
$$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$

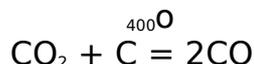
2. Взаимодействует со щелочами и основными оксидами с образованием солей.
$$\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{HCO}_3 \quad \text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$$

3. При нагревании и высоком давлении соединяется с аммиаком с образованием мочевины:
$$\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$

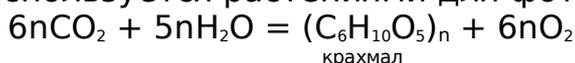
4. Диоксид углерода не поддерживает горения и только вещества с большим сродством к кислороду способны гореть в его атмосфере.



5. При высокой температуре взаимодействует с углем:



6. Углекислый газ используется растениями для фотосинтеза:



7. Качественной реакцией на CO₂ является помутнение известковой или баритовой воды вследствие образования нерастворимых карбонатов кальция или бария. Однако, при избытке CO₂ происходит растворение осадков, вследствие образования гидрокарбонатов.



Д. Получение диоксида углерода

1. В лаборатории получают действием сильных кислот на карбонаты или термическим разложением карбонатов.

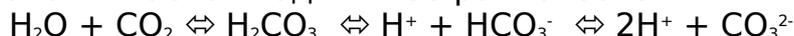


2. В промышленности - обжигом известняка или при брожения углеводов:

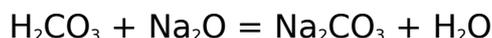


Е. Угольная кислота - H₂CO₃ (карбонатная кислота)

Нестойкая кислота и существует только в растворах. Это слабая двуосновная кислота (α = 0,12%) - только 1 из 100 растворенных в воде молекул CO₂ превращается в угольную кислоту. Между физически растворенным диоксидом углерода, угольной кислотой и продуктами ее диссоциации устанавливается подвижное равновесие:



Угольная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами с образованием солей:



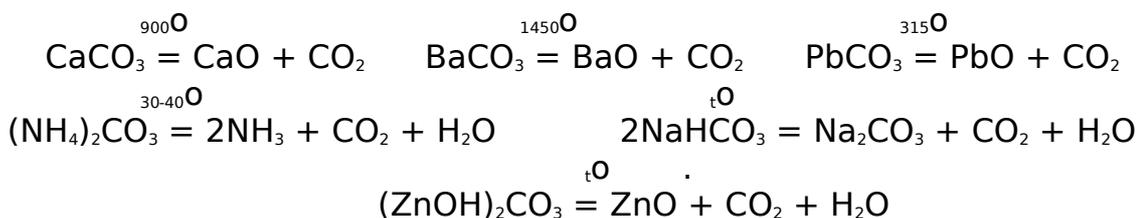
Качественной реакцией на карбонат-анион является образование малорастворимых карбонатов при взаимодействии с солями кальция или бария.



Ж. Карбонаты

Известны только карбонаты щелочных, щелочноземельных металлов и переходных металлов со степенью окисления +1 и +2. Металлы со степенью окисления +3 (Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Bi^{+3}) карбонатов не образуют, исключая $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$.

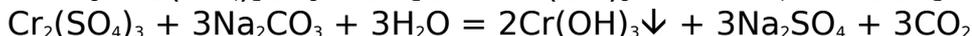
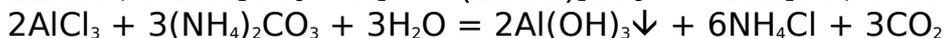
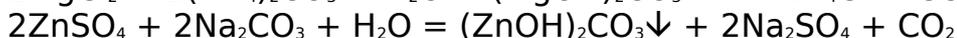
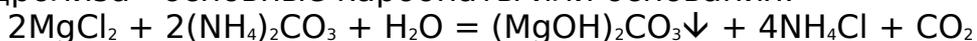
1. Термическая устойчивость. Карбонаты щелочных металлов плавятся и кипят без разложения. Карбонаты других металлов, карбонат аммония разлагаются еще до достижения точки плавления. Гидрокарбонаты при нагревании сначала превращаются в карбонаты, а основные карбонаты разлагаются до оксидов:



2. В воде хорошо растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Другие карбонаты практически нерастворимы. На плохой растворимости карбонатов основано обнаружение ионов многих металлов.



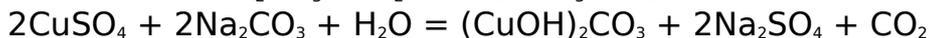
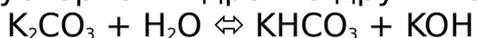
В некоторых случаях в осадок выпадают не карбонаты а продукты их гидролиза - основные карбонаты или основания.



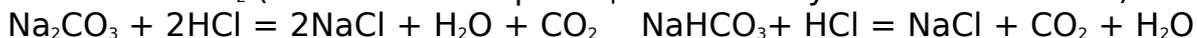
Гидрокарбонаты лучше растворимы, чем карбонаты. Между карбонатами и гидрокарбонатами существует взаимное превращение. Под влиянием растворенного в воде углекислого газа известняки и доломиты переходят в гидрокарбонаты, что приводит к разрушению горных пород. Под действием солнца гидрокарбонаты могут снова превращаться в карбонаты.



3. Будучи солями слабой кислоты карбонаты подвержены гидролизу. Присутствие карбонатов ускоряет гидролиз других солей.



4. Сильные кислоты разлагают карбонаты и гидрокарбонаты с вытеснением CO_2 (качественная реакция на соли угольной кислоты).



3. Применение карбонатов

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - кристаллическая сода, Na_2CO_3 - кальцинированная сода - мощное средство, производство стекла, мыла, бумаги.

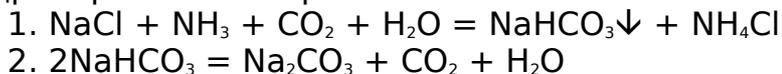
2. NaHCO_3 - гидрокарбонат натрия - питьевая сода.

3. K_2CO_3 - карбонат калия, поташ - производство мыла, стекла.

4. CaCO_3 - известняк, мел, мрамор - стройматериалы.

И. Получение соды (аммиачный способ Сольве)

Через насыщенный раствор NaCl пропускают аммиак и диоксид углерода, и собирают выпадающий в осадок избыток гидрокарбоната натрия. Карбонат натрия получают термическим разложением гидрокарбоната натрия.



К. Топливо

ТВЕРДОЕ: 1. Антрацит - содержит до 95% углерода идет на переработку в кокс.

2. Каменный уголь - 75-90% углерода - наиболее распространен
3. Бурый уголь - 60-70% углерода
4. Торф - менее 60% углерода
5. Горючие сланцы - около 70-80% углерода (близок к каменному углю)

ЖИДКОЕ - нефть и нефтепродукты

ГАЗООБРАЗНОЕ: 1. Природный газ - смесь углеводородов - метана, этана, пропана, бутана

2. Генераторный газ получают по реакциям: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ и $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Топливом является CO.

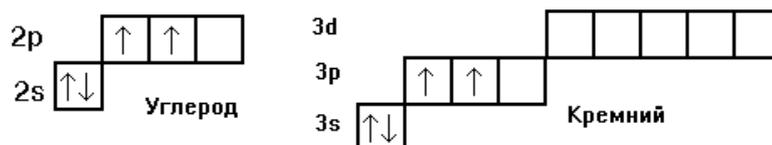
3. Водяной газ получают по реакции: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$

4. Коксовый газ состоит: H_2 - 55% CH_4 - 30% CO - 4%

и другие газы

11.3. Общая характеристика элементов подгруппы углерода

В подгруппу входят углерод, кремний, германий, олово, свинец. На внешнем энергетическом уровне имеется 4 электрона - s^2p^2 , из которых два р-электрона неспарены. В невозбужденном состоянии образуются две связи за счет двух неспаренных электронов и одну донорно-акцепторную связь за счет вакантной р-орбитали. При возбуждении возникает 4 неспаренных электрона (один из s-электронов переходит на р-подуровень) и становится возможным образование 4-х связей. Вследствие sp^3 -гибридизации эти 4 связи становятся равноценными.



Характерными степенями окисления элементов 4А группы являются +2, +4, -4. Углерод и кремний наиболее устойчивы в степени окисления +4, а германий, олово и свинец - в степени окисления +2.

1. По мере роста радиуса атомов уменьшается электроотрицательность этих элементов и облегчается ионизация их атомов. Электроотрицательность углерода 2,50, кремния 1,74, германия 1,7, олова 1,7, свинца 1,55. Углерод и кремний типичные неметаллы германий, олово и свинец - амфотерные элементы.

2. С водородом элементы 4-ой группы образуют гидриды: CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 . Эти гидриды не имеют кислотно-основных свойств, как например, гидриды галогенов, халькогенов или элементов 5А группы.

3. С кислородом элементы образуют два типа оксидов: CO и CO_2 , SiO и SiO_2 , GeO и GeO_2 , SnO и SnO_2 , PbO и PbO_2 . При этом CO_2 и SiO_2 - кислотные оксиды (им соответствуют кислоты H_2CO_3 , H_2SiO_3), GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 -

амфотерные оксиды (им соответствуют амфотерные гидроксиды - $\text{Ge}(\text{OH})_4$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_4$).

12.1. Кремний - общие свойства

Второй по распространенности элемент земной коры - 27,6%. Природный кремний состоит из 3-х стабильных изотопов с массовыми числами 28 (92,8%), 29 (4,7%) и 30 (3,1%). В условиях sp^3 -гибридизации образует 4 равноценных ковалентных связей. Типичная степень окисления +4, реже +2 и -4. Соединения Si^{+2} - неустойчивы. В атоме кремния (в отличие от атома углерода) имеется вакантная d-орбиталь и может происходить образование дополнительных донорно-акцепторных связей, как например, в соединениях с кислородом, которые отличаются более высокой прочностью химических связей, чем соединения углерода.

Кристаллический кремний - темно-серое вещество с металлическим блеском, плавится при 1415°C .

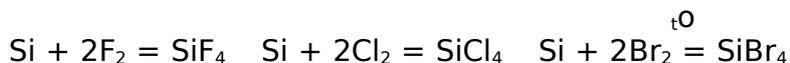
12.2. Химические свойства кремния

Кремний довольно инертное вещество и его химическая активность проявляется преимущественно при высоких температурах.

4.7. Кремний взаимодействует с кислородом при $400-500^\circ\text{C}$, а с водородом - при 3000°C



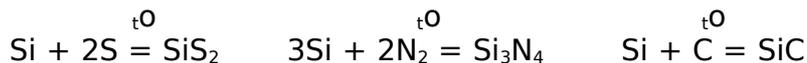
2. Кремний взаимодействует с фтором при обычной температуре, а с остальными галогенами при нагревании.



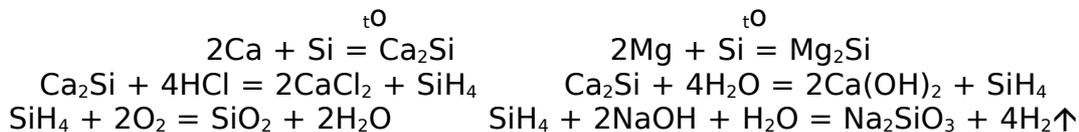
Галогениды кремния гидролизуются водой с образованием кремневой кислоты или диоксида кремния (если гидролиз идет при нагревании).



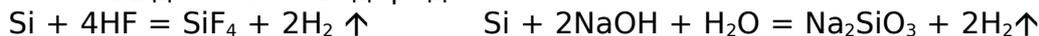
3. Взаимодействие с другими неметаллами также идет при нагревании:



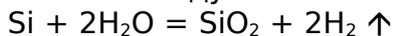
4. При нагревании кремния с металлами образуются силициды. Силициды разлагаются водой и кислотами с образованием силана (основной способ получения силана). Силан горит и разлагается щелочью.



5. Кислоты, кроме плавиковой, на кремний не действуют, в щелочах кремний растворяется с выделением водорода.

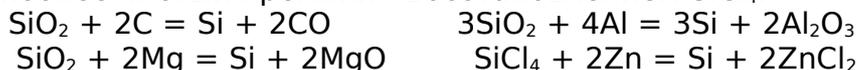


6. При нагревании кремний разлагает воду.



12.3. Получение и применение кремния

Основным способом получения кремния является восстановление из диоксида кремния, а наиболее чистый кремний - восстановлением SiCl_4 .



Из областей применения кремния можно указать на изготовление полупроводниковых приборов (электроника), фотоэлементов (в т.ч. энергетических), жаропрочных сплавов (ферросилиций)

12.4. Соединения кремния

А. Моноксид кремния - SiO

В твердом состоянии это полимер. В виде индивидуальных молекул - SiO находится только в парообразном состоянии. Нестойкое соединение и легко окисляется в диоксид кремния.

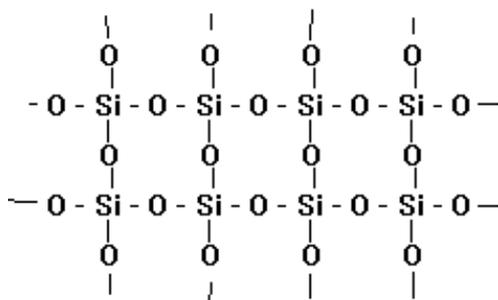


Б. Диоксид кремния (кремнезем) - SiO₂

В виде индивидуальных молекул кремнезем существует только в парообразном состоянии. В твердом состоянии это полимер состава (SiO₂)_n. Кристаллическая решетка имеет тетраэдрическое строение и каждый атом кремния окружен 4 атомами кислорода. Связь между атомами кислорода и кремния прочная - ковалентная, усиленная электростатическими взаимодействиями между атомами кислорода и кремния. В отличие от кремнезема кристаллическая решетка сухого льда имеет молекулярный характер и молекулы CO₂ связаны между собой непрочными межмолекулярными связями. Поэтому кремнезем отличается высокой прочностью а сухой лед - нет. При обычных условиях кремнезем - твердое вещество, а CO₂ - газ.

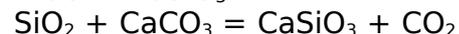
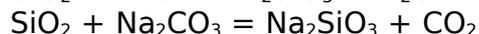
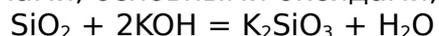
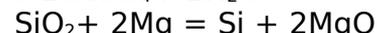
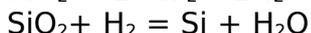
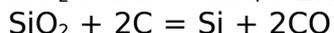
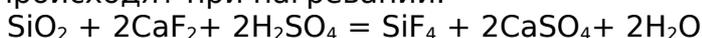
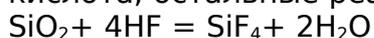
Известно несколько природных форм кремнезема, отличающихся строением кристаллической решетки: кварц (встречается в виде горного хрусталя, окрашенных камней - аметиста, топаза, хризопраза, яшмы, агата), альфа-тридимит, альфа-кristобалит. Аморфный кремнезем не имеет упорядоченной структуры. Его природными разновидностями являются диатомит, трепел (инфузорная земля), искусственный минерал - силикагель.

Кристаллическая решетка кремнезема



Химические свойства

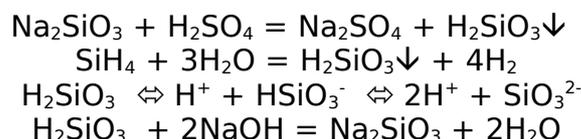
1. Все формы диоксида кремния практически не растворимы в воде и кремневых кислот при контакте с водой не дают.
2. При обычной температуре с диоксидом кремния взаимодействует плавиковая кислота, остальные реакции происходят при нагревании.
3. Характерной реакцией кремнезема является образование силикатов (солей кремневых кислот) при нагревании с растворами щелочей или при сплавлении со щелочами, основными оксидами, карбонатами.



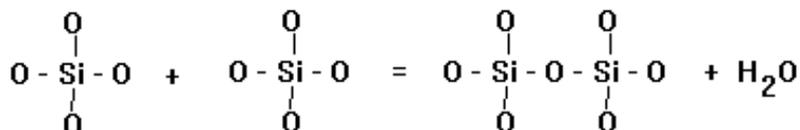
В. Кремниевые кислоты

Диоксиду кремния соответствуют несколько кремневых кислот. Наиболее известны метакремневая и ортокремневая кислоты - H₂SiO₃ и H₄SiO₄.

Метакремневую кислоту получают действием кислот на силикаты или гидролизом силана. Эта кислота слабее угольной и диссоциирует по ступеням. В реакциях со щелочами метакремневая кислота образует соли (силикаты).



Метакремневая кислота плохо растворима в воде и в водных растворах образует коллоидные растворы. Это связано с полимеризацией метакремневой кислоты. В процесс полимеризации вступает не сама метакремневая кислота, а образующаяся при присоединении воды, ортокремневая кислота.



Г. Силикаты

Большинство силикатов нерастворимы в воде. Исключение составляют силикаты щелочных металлов - Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 (силикаты натрия и калия), Na_4SiO_4 (ортосиликат натрия) и т.д. Растворимые силикаты еще называют жидким стеклом. Водные растворы силикатов натрия и калия имеют щелочную реакцию вследствие гидролиза.



Силикаты получают сплавлением кремнезема со щелочами или содой:



Состав природных силикатов обычно выражают в виде соединений оксидов элементов: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

Большая часть горных пород земной коры является силикатами или алюмосиликатами. Наиболее распространенные:

- Полевые шпаты:
1. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - альбит
 2. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - ортоклаз
 3. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ анортит

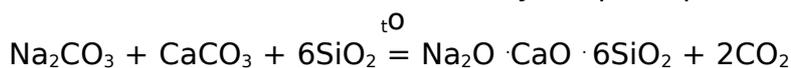
- Слюды (содержат химически связанную воду)
1. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - слюда
 2. $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - асбест
 3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - каолин

- В земной коре:
- полевые шпаты (натрия, калия, кальция) - 58%
 - кремнезем - 15%
 - силикаты магния и железа - 14%
 - слюды - 10%
 - несиликатные минералы - 3%

Д. Стекло

1. Кварцевое стекло - изготавливают переплавкой кварца (SiO_2). Имеет низкий температурный коэффициент расширения и хорошо переносит резкие изменения температуры.

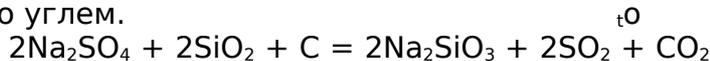
2. Оконное (тарное) стекло - общая формула - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Получают сплавлением соды, известняка и белого песка. Суммарно процесс выглядит так:



По стадиям:

1. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$
2. $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
3. $\text{CaSiO}_3 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$

Вместо соды часто используют более дешевый сульфат натрия, восстанавливая его углем.



3. Термостойкое стекло (калийное - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$). Для получения используют K_2CO_3 , а в остальном процесс не отличается от производства оконного стекла.

Боратное (пробирочное) стекло термостойкое. Его получают также как и оконное стекло, заменяя CaO оксидом бора - B₂O₃.

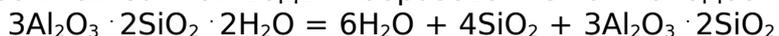
4. Хрусталь. Это калиевое стекло, которое вместо CaO, содержит оксид свинца, имеет состав - K₂O · PbO · 6SiO₂

5. Цветные стекла. Добавка оксида кобальта - CoO (синее), оксида хрома - Cr₂O₃ (зеленое), оксида меди Cu₂O (красное) и т.д.

6. Ситаллы - это продукт особой обработки стекла, что придает ему высокую прочность.

Е. Керамика

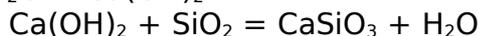
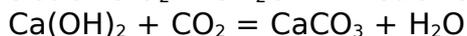
Это изделия из глины. Тонкая керамика - фарфор и фаянс, грубая керамика - кирпич, черепица, трубы. Основной реакцией при обжиге глины является удаление химически связанной воды и образование камнеподобной массы.



Ж. Цемент

Получают обжигом при 1400-1600° смеси известняка и глины, с последующим размалыванием спекшейся массы в тонкий порошок. Главными компонентами являются: CaO - 64-67%, SiO₂ - 21-24% и Al₂O₃ - 4-7%.

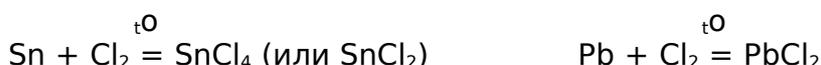
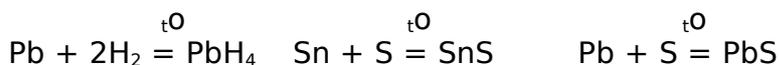
В процессе затвердения цемента различают две стадии: вначале идет взаимодействие молекул воды с частицами цемента с высвобождением гидроксида кальция, который в дальнейшем взаимодействуя с диоксидом углерода из воздуха и диоксидом кремния, имеющимся в цементе, образует прочные кристаллы карбонатов и силикатов кальция, скрепляющих зерна цемента.



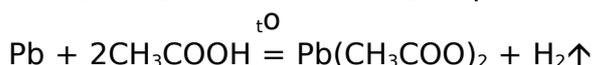
12.5. Олово. Свинец

Это серебристо-белые металлы. В обычных условиях эти металлы устойчивы, не взаимодействуют с кислородом и водой, так как на воздухе покрываются прочной оксидной пленкой. Химическая активность металлов усиливается при нагревании. Типичные степени окисления +2, +4 и -4.

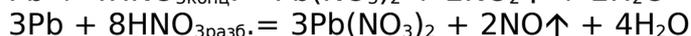
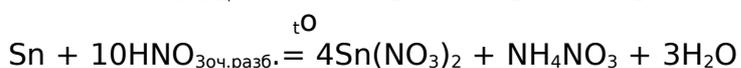
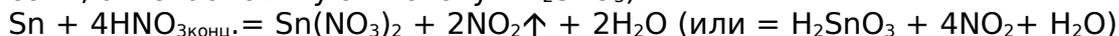
1. Взаимодействие с неметаллами преимущественно идет при нагревании:

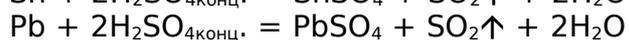


2. Из кислот-неокислителей олово вытесняет водород. Свинец не растворяется в разб. H₂SO₄ и HCl, так как на поверхности образуется пленка нерастворимых сульфата или хлорида свинца. Поэтому из свинца делают кислотоупорную аппаратуру). В других кислотах-неокислителях свинец растворяется.

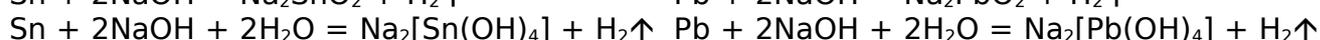
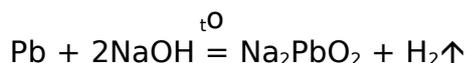
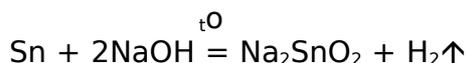


3. Растворяются в кислотах-окислителях с выделением газообразных продуктов восстановления кислот и солей (олово при глубоком окислении чаще образует не соли, а метаоловянную кислоту - H₂SnO₃).



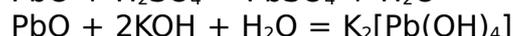
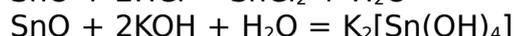
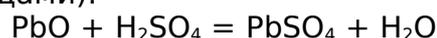
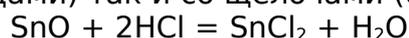


4. Будучи амфотерными металлами свинец и олово растворяются в щелочах с выделением водорода.



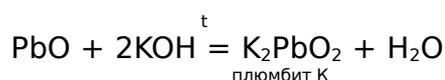
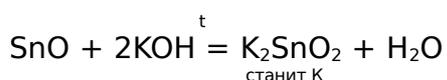
А. Соединения Sn (II) и Pb (II)

SnO и PbO, Sn(OH)₂ и Pb(OH)₂ - малорастворимые оксиды и гидроксиды, амфотерные соединения. Взаимодействуют как с кислотами (кислотными оксидами) так и со щелочами (основными оксидами).

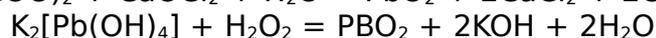
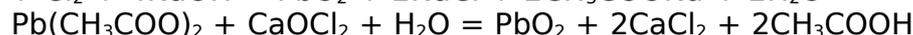
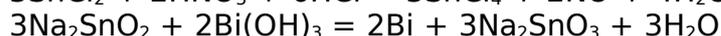
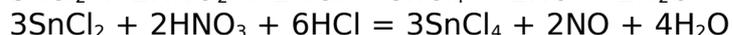
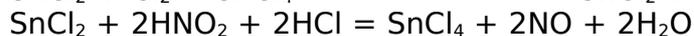
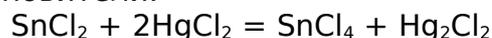
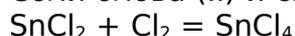


тетрагидроксистанит

тетрагидроксиплюмбит

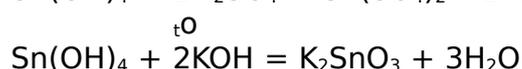
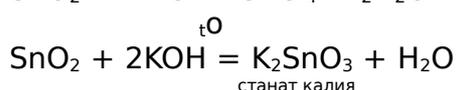
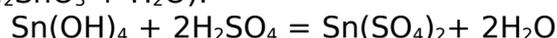
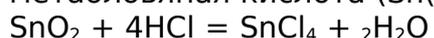


Соли олова (II) и свинца (II) - восстановители:



Б. Соединения Sn (IV) и Pb (IV)

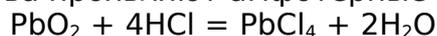
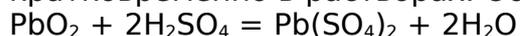
SnO₂ и Sn(OH)₄ - малорастворимые амфотерные соединения и взаимодействуют как с кислотами, так и со щелочами. У гидроксида олова (IV) преобладают кислотные свойства и его дегидратированная форма рассматривается как метаоловяная кислота (Sn(OH)₄ = H₂SnO₃ + H₂O).



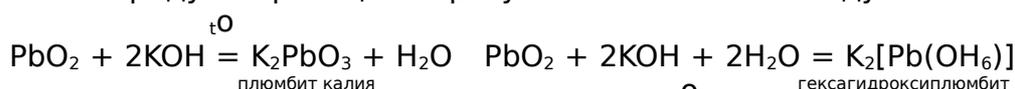
Соединения олова (IV) обладают окислительными свойствами:



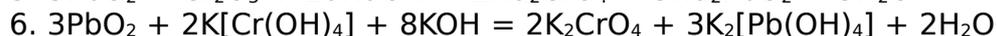
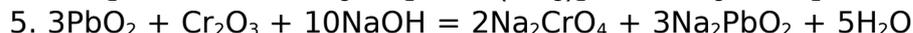
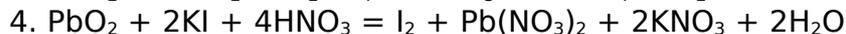
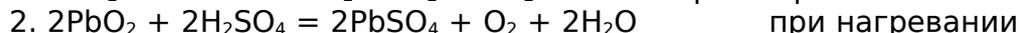
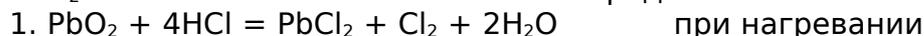
PbO₂ - устойчивое соединение, Pb(OH)₄ - нестойкое вещество и существует кратковременно в растворах. Оба вещества проявляют амфотерные свойства.



такие продукты реакции образуются только на холоду !

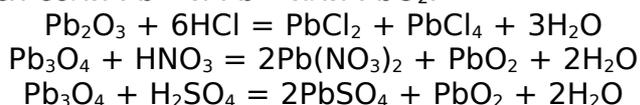


PbO₂ - сильный окислитель в кислой среде:



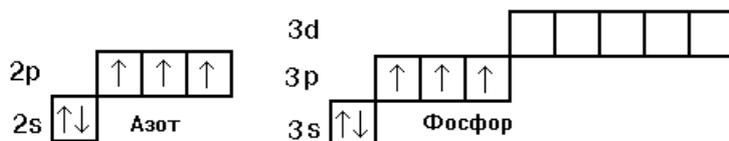
Смешанные оксиды свинца

Известны: Pb_2O_3 ($\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) и Pb_3O_4 ($2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$) - сурик. При взаимодействии с кислотами образуются соли Pb^{+2} и Pb^{+4} или PbO_2 .



ЭЛЕМЕНТЫ ОСНОВНОЙ ПОДГРУППЫ V ГРУППЫ

В подгруппу входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. На внешней оболочке атомов имеется 5 электронов - s^2p^3 (2 спаренных s-электрона и 3 неспаренных p-электрона)



Особенностью азота является отсутствие d-подуровня. Азот за счет трех неспаренных электронов способен образовывать три связи. Четвертая связь может возникать по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары s-электронов. Т.е. азот проявляет валентность равную 3 и 4. В атомах фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута имеется d-подуровень и при возбуждении s-электроны могут разъединяться. Поэтому фосфор, мышьяк, сурьма и висмут могут проявлять валентность равную 3 и 5.

Азот проявляет степень окисления -3 (NH_3); -2 (N_2H_4), -1 (NH_2OH), 0 (N_2), +1 (N_2O), +2 (NO), +3 (N_2O_3), +4 (NO_2), +5 (N_2O_5). Фосфор проявляет степени окисления +3 и +5, реже +1 и -3. Для мышьяка, сурьмы и висмута характерны степени окисления +3 и +5, -3.

1. Азот имеет высокую электроотрицательность (3,07), фосфор меньше - 2,1, мышьяк 2,2, сурьма 1,8, висмут 1,67. Азот и фосфор - типичные неметаллы, мышьяк проявляет некоторые металлические свойства, сурьма - значительные металлические свойства, висмут - металл.

2. Основные свойства гидридов наиболее выражены у аммиака, который при взаимодействии с водой образует гидроксид аммония, а в реакциях с кислотами образует соли. Основные свойства PH_3 проявляются только в реакциях образования солей с сильными кислотами. AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 основными свойствами не обладают. 3. С кислородом элементы образуют оксиды типа R_2O_3 и R_2O_5 и соответствующие им кислоты. В пределах группы свойства оксидов и гидроксидов изменяются. Например, N_2O_3 и P_2O_3 - кислотные оксиды, As_2O_3 - амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств, Sb_2O_3 - амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, Bi_2O_3 - основной оксид.

13.1. Азот

Изотопы $^{14}_7\text{N}$ - 99,6%, $^{15}_7\text{N}$ - 0,4%. Азот самый распространенный газ атмосферы (78 об. %). В земной коре азота мало и большая часть содержится в виде органических соединений, из минералов известны селитры.

Получение азота: в промышленности - сжижением воздуха и его ректификацией. В лаборатории - нагреванием или окислением соединений азота:

1. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
2. $8\text{NH}_3 + 3\text{Br}_2 = \text{N}_2 + 6\text{NH}_4\text{Br}$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$
4. $2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KCl} + 4\text{H}_2\text{O}$

А. Физические и химические свойства азота

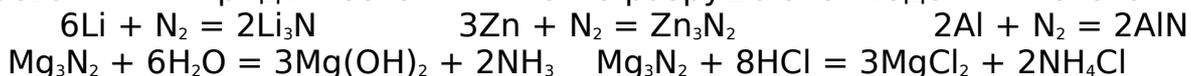
Газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде (до 1.5%). Молекула азота (N_2) необычайно прочна. Длина связи 0,109 нм. Она представлена s-связью и двумя p-связями: $\text{N}\equiv\text{N}$. Для разрыва связей требуются большие затраты энергии - $\Delta H = -946$ кДж/моль. Поэтому молекулярный азот малоактивное вещество, подобное инертным газам. Он не взаимодействует с водой, галогенами, серой, углеродом, фосфором, щелочами, азотной, соляной и серной кислотой. Азот применяется для получения аммиака и создания инертной среды.

1. Взаимодействие с водородом



Реакция катализируется губчатым железом с добавками оксидов калия и алюминия. Она обратима и ее проводят при давлении до 1000 атмосфер. В соответствии с принципом Ле-Шателье это сдвигает равновесие в сторону образования аммиака. Синтез ведут при высокой температуре (500°C), хотя это и способствует разложению аммиака (т.к. прямая реакция экзотермична), однако высокая температура, как и катализатор, повышают скорость реакции, а неблагоприятное действие температуры компенсируется значительным повышением давления.

2. Образование нитридов. Литий и цезий образуют нитриды при обычной температуре, другие металлы (Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Cr, Sn) - при нагревании. Нитриды нестойки и легко разрушаются водой и кислотами:



3. Взаимодействие с кислородом происходит при очень высокой температуре



4. При нагревании азота с карбидом кальция или коксом образуется цианамид кальция или дициан:



Б. Аммиак

В аммиаке существуют 3 ковалентные связи между p-электронами азота и s-электронами водорода. Неподеленная пара s-электронов азота в образовании связей не участвует, но может предоставляться для образования донорно-акцепторной связи. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине.

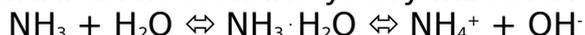
Аммиак - бесцветный газ с резким запахом, легче воздуха. Сжижается при температуре -33°C . При 8 атм переходит в жидкость без охлаждения. Аммиак хорошо растворим в воде (700 объемов на 1 объеме воды). 25% раствор называется нашатырным спиртом, аммиачной водой.

В. Химические свойства аммиака

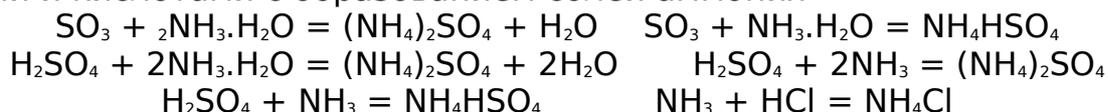
1. Аммиак будучи полярным соединением хорошо растворяется в воде. Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию (окрашивают фенолфталеин и пр.). Это связано с образованием щелочи - гидроксида аммония. Реакция аммиака с водой объясняется образованием донорно-акцепторной связи, за счет неподеленной пары s-электронов азота и вакантной орбитали иона водорода.



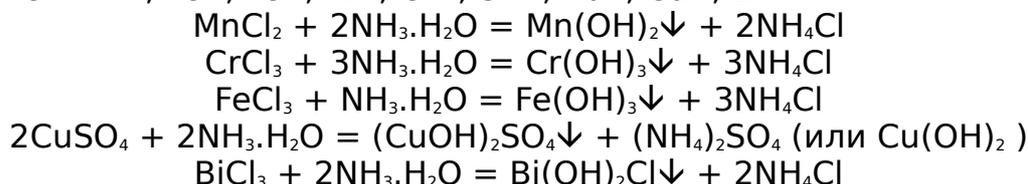
Гидроксид аммония слабое основание, поскольку большая часть аммиака находится в форме гидрата ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и только 0,4% его молекул диссоциирует с образованием ионов аммония и гидроксид-ионов. Водный раствор аммиака более правильно называть гидратом аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а не гидроксидом аммония (NH_4OH), тем более что последний присутствует только в виде ионов аммония и гидроксид-ионов. Между свободным аммиаком, его гидратом, ионом аммония и гидроксид-ионом устанавливается подвижное равновесие. Оно смещено в сторону свободного аммиака и аммиак постоянно улетучивается из растворов.



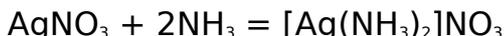
Гидрат аммиака и сам аммиак взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей аммония



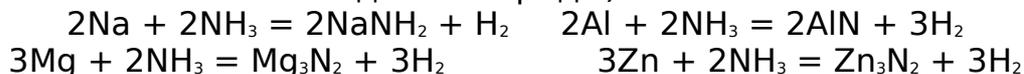
Гидрат аммиака способен вытеснять слабые основания или основные соли из солей Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} .



Соли меди(II), цинка(II), серебра(I) растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных солей:

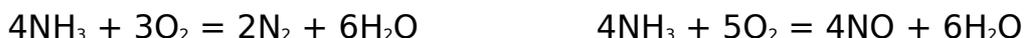


2. Взаимодействие с металлами с образованием амидов или нитридов (все металлы после алюминия дают нитриды). Это кислотные свойства NH_3 .

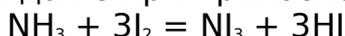


3. Окисление аммиака кислородом. Горению аммиака предшествует термическая диссоциация ($2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$). Водород окисляется до воды, а азот уходит из реакции в виде молекул N_2 . При "мягком" окислении на платине образуется оксид азота(II), что важно для получения азотной кислоты.

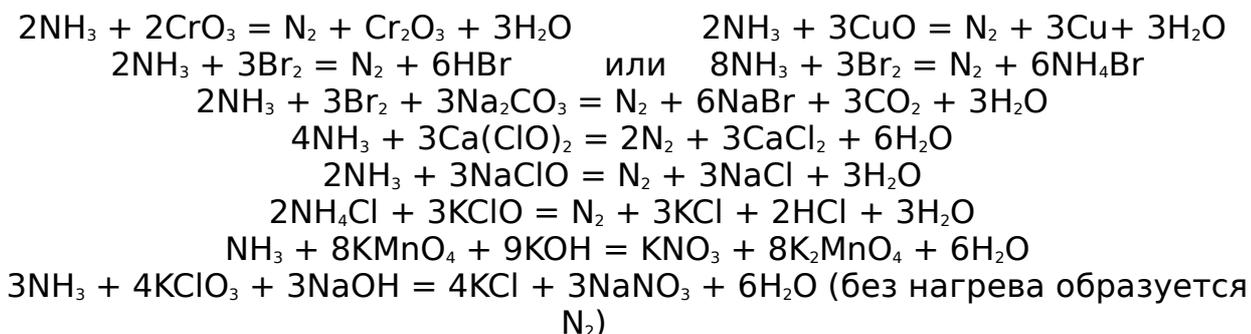
Pt



4. Взаимодействие с галогенами. Галогениды азота непрочные соединения, а NI_3 - взрывается даже при прикосновении.



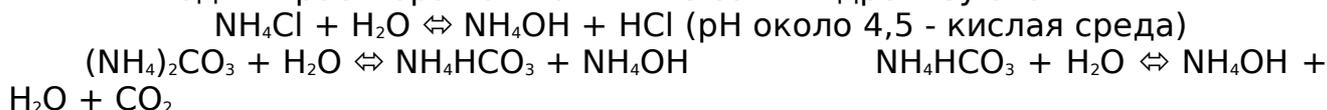
5. Аммиак сильный восстановитель. Окисление аммиака, как правило, идет до молекулярного азота, редко глубже (под влиянием сильных окислителей или в присутствии катализаторов).



6. Синтез карбамида (идет под высоким давлением)
 $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (мочевина)

Г. Соли аммония

1. В водных растворах аммонийные соли гидролизуются:

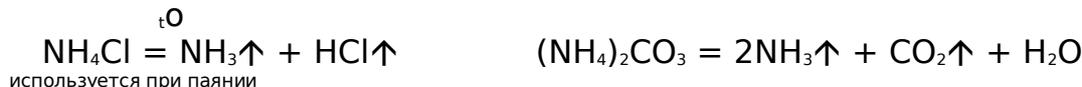


2. Качественной реакцией на ион аммония является вытеснение аммиака из солей аммония. Аммиак определяют по запаху и по посинению влажной лакмусовой бумажки.

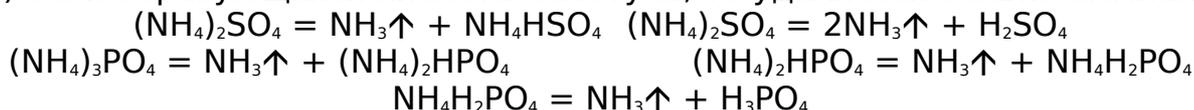


3. Соли аммония термически нестойки. Характер продуктов разложения зависит от аниона соли.

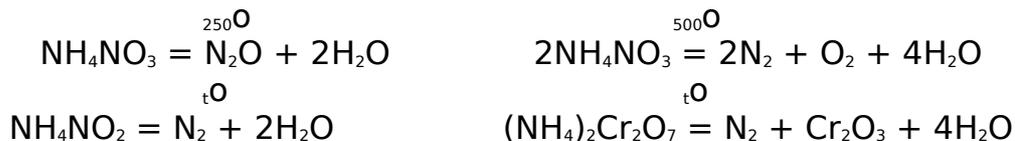
а) если соль аммония образована летучей кислотой, то при нагревании улетучивается как кислота, так и аммиак.



б) если образующаяся кислота нелетуча, то удаляется только аммиак

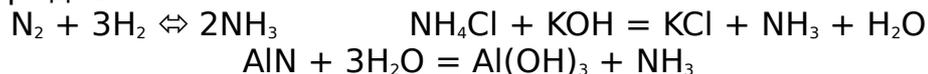


в) если соль аммония имеет анион окислителя, то разложение происходит с одновременным окислением аммиака.



Д. Получение и применение аммиака.

Промышленный способ получения аммиака - синтез из азота и водорода. Лабораторный - вытеснение аммиака из солей аммония и гидролиз нитридов:



Применение. 1. Жидкий аммиак - удобрение.

2. Получение азотной кислоты и ее солей, азотных удобрений

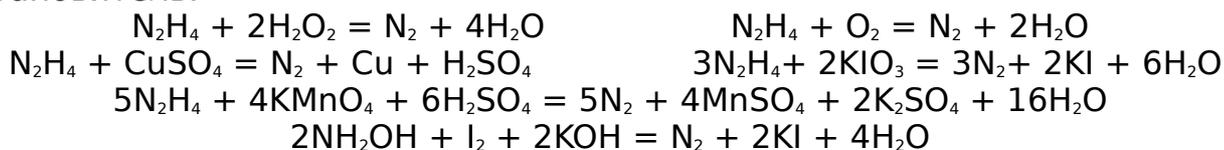
3. Получение аммонийных солей

4. Аммиачный способ получения соды.

5. Получение мочевины (карбамида).

Е. Гидразин (N_2H_4) и гидроксилламин (NH_2OH)

Гидразин более слабое основание, чем аммиак, сильный восстановитель, ракетное топливо. Гидроксиламин также сильный восстановитель.

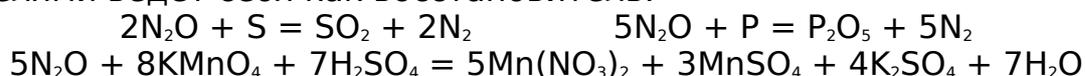


Ж. Оксид азота (I) N_2O - закись азота (оксид диазота).

Бесцветный газ с приятным запахом, в воде растворяется незначительно без химического взаимодействия. Имеет наркотическое действие. Получают нагреванием нитрата аммония:

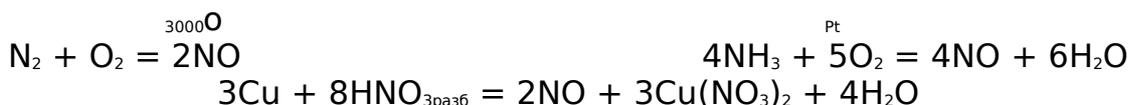


Индифферентный оксид - с водой, растворами щелочей, кислотами не реагирует. Имеет небольшие окислительные свойства, но с сильными окислителями ведет себя как восстановитель.

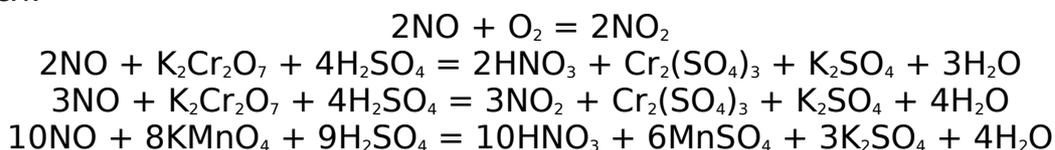


З. Оксид азота (II) NO - монооксид азота.

Бесцветный газ. С водой и щелочами не реагирует - индифферентный оксид. Синтезируется при очень высоких температурах или электрических разрядах. В промышленности получают окислением аммиака, а в лаборатории действием меди на азотную кислоту:



Моноксид азота вступает в реакции присоединения и легко окисляется:

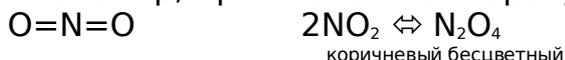


В молекуле NO две ковалентных связи - двухэлектронные и одна трехэлектронная - т.е. 2,5 связи. Оксид азота это устойчивый свободный радикал (имеет парамагнитные свойства).

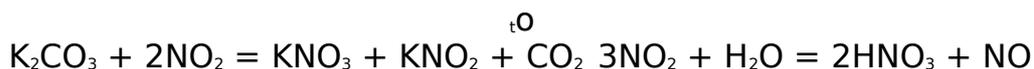
Электронное строение молекулы NO таково: $:\text{N}\equiv\text{O}:$

И. Оксид азота (IV) - NO_2 - диоксид азота

Бурый газ с резким запахом, ядовит, один из загрязнителей атмосферы (лисий хвост). Строение молекулы сложное и она имеет один неспаренный электрон, являясь устойчивым свободным радикалом (имеет парамагнитные свойства), легко димеризуется до тетраоксида диазота с диамагнитными свойствами (электроны спарены). При высокой температуре преобладает мономер, при низкой температуре - димер.



Диоксид азота растворяется в холодной воде с образованием азотной и азотистой кислот, а в щелочах или растворах карбонатов - солей этих кислот. При растворении в горячей воде образуется преимущественно азотная кислота, т.к. азотистая кислота нестойка и разлагается с образованием оксида азота.



Для избежания потерь NO растворение NO₂ в воде ведут в присутствии кислорода, что дает возможность получать только азотную кислоту:

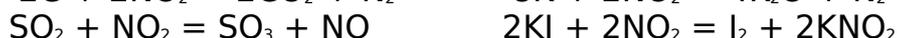


В промышленности NO₂ получают окислением NO: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

В лаборатории по реакциям: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

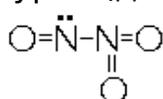
$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 4\text{NO}_2 + 2\text{PbO} + \text{O}_2$ $\text{S} + 6\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

По свойствам NO₂ и N₂O₄ - окислители и используются в ракетном топливе. В атмосфере NO₂ горят многие простые вещества:



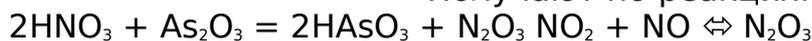
К. Оксид азота (III) - N₂O₃ (азотистый ангидрид).

При низких температурах (до -10°C) - темносиняя жидкость.

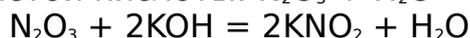


Электронное строение:

Получают по реакциям:



N₂O₃ - ангидрид азотистой кислоты: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$



Л. Оксид азота (V) - N₂O₅ (азотный ангидрид).

Белое кристаллическое вещество, гигроскопичное, взрывоопасное. Получают дегидратацией азотной кислоты и окислением диоксида азота озоном. Ангидрид азотной кислоты:



М. Азотистая кислота - HNO₂

Получают вытеснением сильными кислотами из нитритов. Слабая кислота (α=6,5%). Существует только в растворах, хотя и в них быстро распадается.



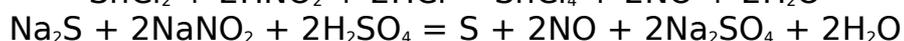
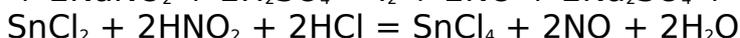
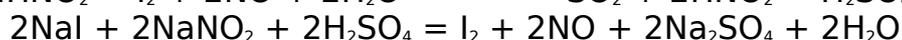
Соли азотистой кислоты (нитриты) - более устойчивы их получают по реакциям:



Поскольку азот в HNO₂ и нитритах находится в промежуточной степени окисления, то они проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислительные свойства нитритов

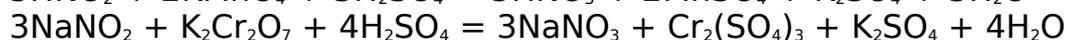
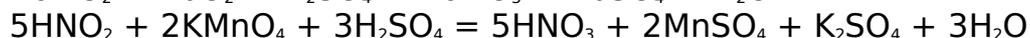
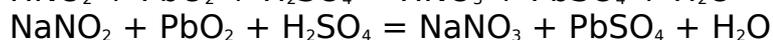
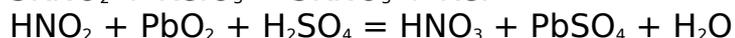
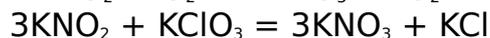
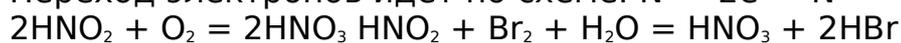
Переход электронов идет по схеме: $\text{N}^{+3} + 1\text{e}^- = \text{N}^{+2}$ (образуется NO).



Восстановительные свойства нитритов

Под действием сильных окислителей нитриты превращаются в нитраты.

Переход электронов идет по схеме: $N^{+3} - 2e^- = N^{+5}$



Н. Азотная кислота HNO_3

Дымящая бесцветная жидкость с резким запахом. В воде растворяется без ограничений. В продажу поступает 68% азотная кислота. Валентность азота в кислоте равна 4, степень окисления +5. Обычно она окрашена в желтый цвет за счет диоксида азота, образующегося при разложении:



Кислотные свойства азотной кислоты

1. Азотная кислота сильная одноосновная кислота (степень диссоциации 93%).

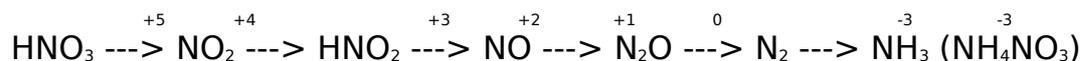


2. Азотная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами с образованием солей, вытесняет слабые кислоты из их солей.

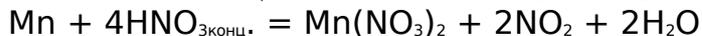
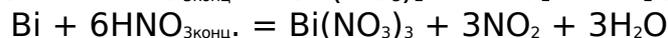
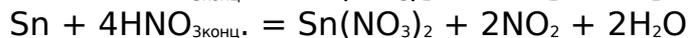
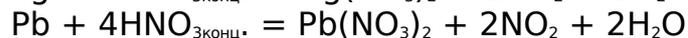
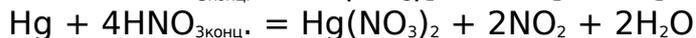
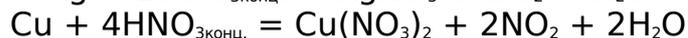


Окислительные свойства азотной кислоты

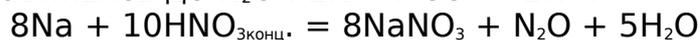
Азотная кислота - сильный окислитель. В отличие от кислот-неокислителей, она окисляет металлы без выделения водорода (недавно показано, что магний все же вытесняет небольшие количества водорода). В зависимости от концентрации азотной кислоты и свойств, реагирующих с ней веществ, температуры, образуются разные продукты восстановления. Скипидар, тырса загораются в азотной кислоте (качественная реакция)



1. Концентрированная азотная кислота (выше 40%) растворяет тяжелые металлы (Pb, Sn, Cu, Ag, Hg, Sb, Bi и др.), восстанавливаясь при этом до NO_2 :



2. $HNO_{3\text{конц.}}$ растворяет активные металлы (щелочные, щелочно-земельные) восстанавливаясь до N_2O : $2N^{+5} + 8e^- = 2N^{+1}$.

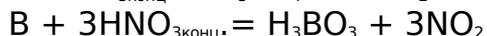




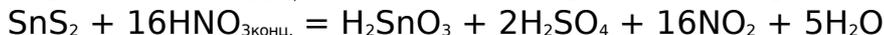
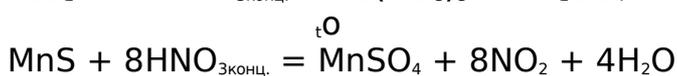
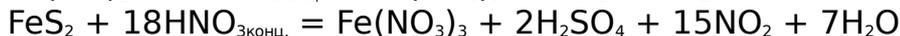
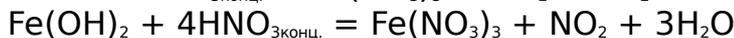
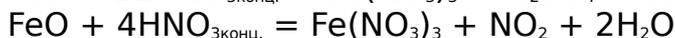
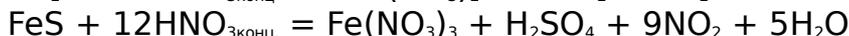
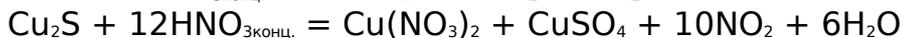
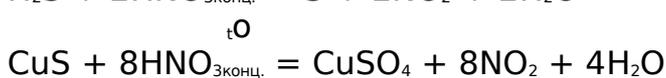
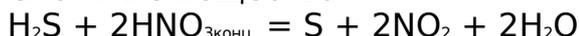
3. $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$ пассивирует железо, алюминий, хром, не окисляет золото, платину. Ее можно хранить в стальных и алюминиевых цистернах.

4. $\text{HNO}_{3\text{конц.}}$ окисляет неметаллы и их соединения, соли металлов в низшей степени окисления, восстанавливаясь при этом до NO_2 .

Неметаллы



Сложные вещества

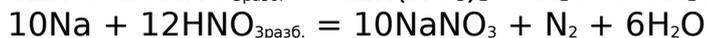
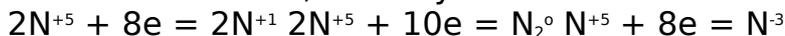


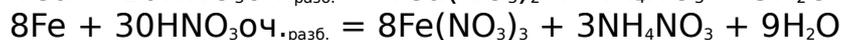
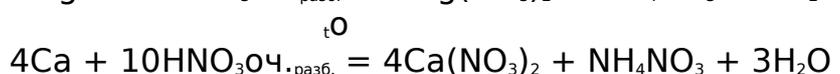
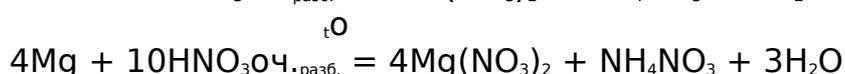
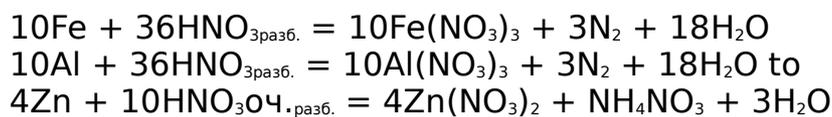
Разведенная азотная кислота (ниже 40%) более сильный окислитель, чем концентрированная азотная кислота и восстанавливается более глубоко (как минимум до NO). Нагревание резко усиливает окислительные свойства азотной кислоты. Золото, платина не взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой.

1. Разведенная HNO_3 растворяет тяжелые металлы (Pb , Sn , Cu , Ag , Hg , Sb , Bi и др.), восстанавливаясь при этом до NO : $\text{N}^{+5} + 3\text{e} = \text{N}^{+2}$



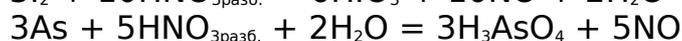
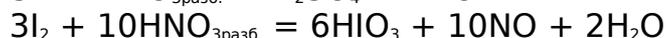
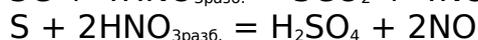
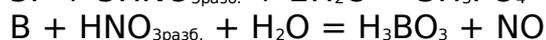
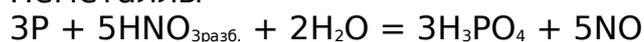
2. Растворяет активные металлы (щелочные, щелочно-земельные) восстанавливаясь до N_2O , N_2 или NH_3 . Глубина восстановления зависит от условий реакции. Чем активнее металл, чем выше температура и степень разбавления кислоты, тем глубже она восстанавливается.



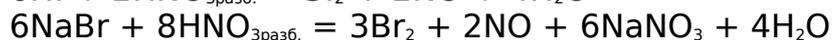
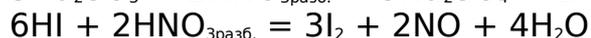
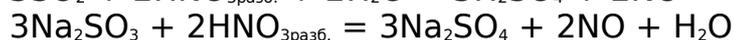
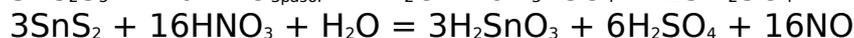
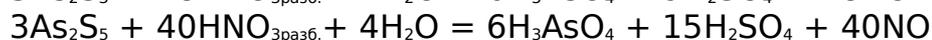
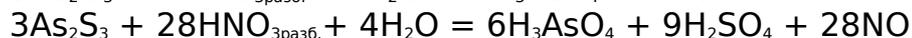
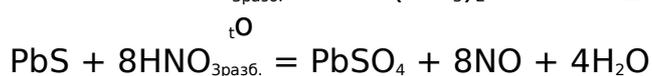
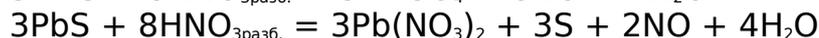
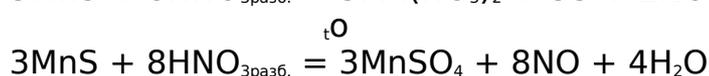
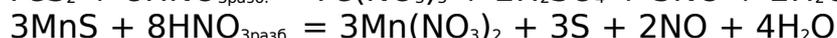
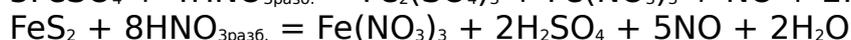
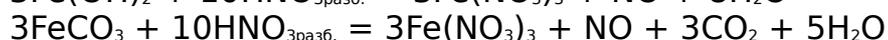
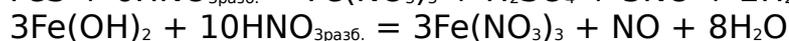
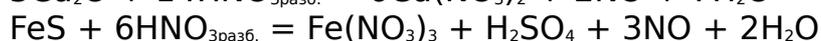
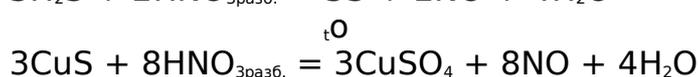
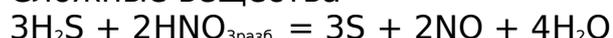


4. Окисляет неметаллы и их соединения, соли металлов в низшей степени окисления, восстанавливаясь до NO.

Неметаллы



Сложные вещества

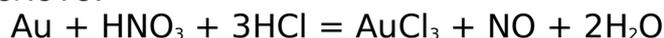


О. Нитрозилхлорид - NOCl

Образуется при смешивании 3 объемов концентрированной соляной и 1 объема концентрированной азотной кислоты.

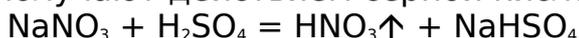


Царская водка сильный окислитель (за счет нитрозилхлорида) и способна окислять золото.



П. Получение азотной кислоты

1. В лаборатории получают действием серной кислоты на нитраты.

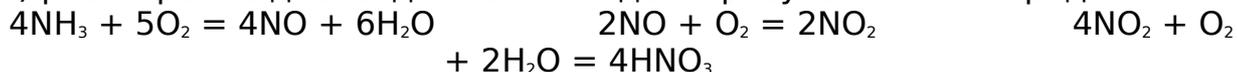


2. Единственным промышленным способом является амиачный, который включает 3 стадии:

а) окисление аммиака

б) окисление монооксида азота

в) растворение диоксида азота в воде в присутствии кислорода.

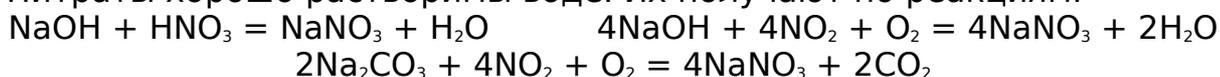


Стадии б) и в) обычно объединяют: $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

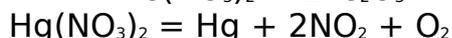
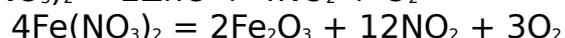
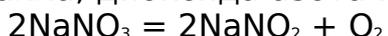
Применяют азотную кислоту для получения азотных удобрений, нитратов, взрывчатых веществ, лекарств, пластмасс, искусственных волокон, лаков, красителей и др.

Р. Нитраты

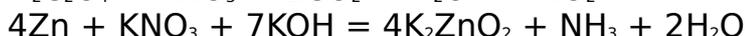
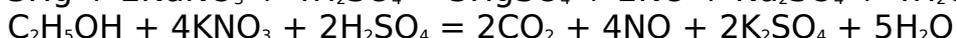
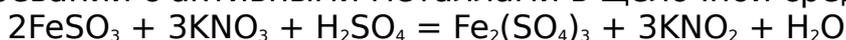
Нитраты хорошо растворимы в воде. Их получают по реакциям:



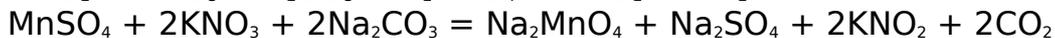
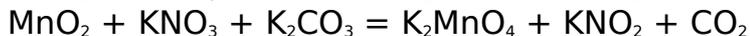
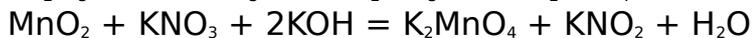
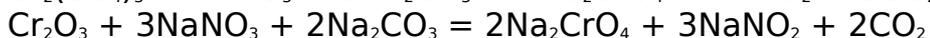
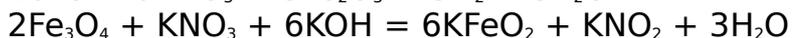
Нитраты при нагревании легко разлагаются: а) нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду левее магния - с образованием нитритов и кислорода, б) нитраты, металлов, стоящих в ряду от Mg до Cu включительно - с образованием оксида металла, диоксида азота и кислорода в) металлов стоящих после меди - с образованием чистого металла, диоксида азота и кислорода.



Водные растворы нитратов слабые окислители. Их окислительные свойства проявляются в присутствии серной кислоты, которая вытесняет азотную кислоту из нитратов. Поэтому в кислой среде нитраты ведут себя как разбавленная азотная кислота, образуя NO или нитриты. При нагревании с активными металлами в щелочной среде образуется аммиак.



При сплавлении нитраты сильные окислители. Они составная часть окислительных смесей ($\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ или $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Восстановление идет до нитритов, реже до молекулярного азота.



С. Азотные удобрения

1. Минеральные: твердые - селитры (нитраты натрия, калия, аммония), мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), жидкие - аммиачная вода, жидкий аммиак.
2. Органические: навоз, компост, птичий помет.
3. Зеленые: растения, содержащие клубеньковые бактерии (бобовые) накапливают в почве азот.

13.2. Фосфор

Единственный стабильный изотоп - $^{31}_{15}\text{P}$. Существуют искусственные радиоактивные изотопы.

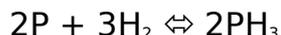
На внешнем уровне атом фосфора имеет 5 электронов - $3s^23p^3$, из которых три электрона не спарены. При возбуждении один из s-электронов переходит на d-подуровень. Поэтому фосфор способен образовывать как 3, так и 5 связей. Типичные степени окисления +3, +5 и -3, реже +1. Важнейшие минералы - фосфорит - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и гидроксиапатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Аллотропические модификации. Белый фосфор - белое кристаллическое вещество, получают охлаждением паров фосфора. Светится в темноте, воспламеняется на воздухе, ядовит. Имеет молекулярную кристаллическую решетку, напоминающую таковую у алмаза, в узлах решетки расположены тетраэдрические молекулы P_4 . Красный фосфор - темно-малиновый порошок, нерастворим в воде, не светится в темноте, не самовоспламеняется. Имеет полимерное строение - бесконечная цепь молекул P_4 . Получают нагреванием белого фосфора при 400°C . Черный фосфор напоминает графит, имеет слоистую кристаллическую решетку, полупроводник. Получают нагреванием красного фосфора при 200°C под давлением 1200 ат.

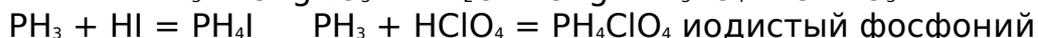
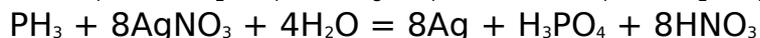
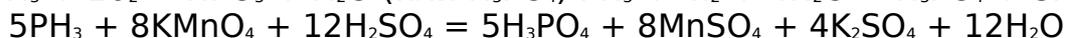
А. Химические свойства фосфора

Фосфор намного активнее азота, поскольку связи в молекуле P_4 слабее чем тройная связь в молекуле азота. В реакциях с более электроотрицательными неметаллами он проявляет свойства восстановителя, а в реакциях с водородом и металлами - свойства окислителя. Наиболее активен белый фосфор, меньше красный и особенно черный фосфор.

1. Взаимодействие с водородом происходит при высокой температуре и наличии катализаторов, но водородные соединения фосфора чаще получают косвенным путем (растворением фосфора в щелочах, гидролизом фосфидов).



Фосфин очень ядовит, сильный восстановитель. Основные свойства фосфина значительно слабее, чем у аммиака и его водный раствор не меняет цвет индикаторов. Основной характер фосфина проявляется в образовании солей фосфония с сильными кислотами.



2. Взаимодействие с кислородом. При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III), а при его избытке - оксид фосфора (V). Белый фосфор загорается без поджигания и продолжает гореть под водой. Фосфор используют в поджигательных смесях - напалм и т.д.).



3. Взаимодействие с галогенами. С фтором и хлором реакция идет непосредственно, а с бромом и иодом - при нагревании. Галогениды фосфора гидролитически неустойчивы.

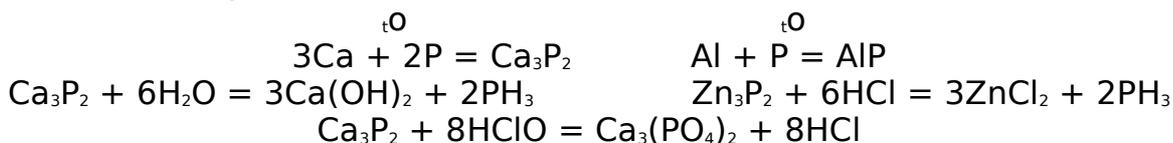


4. Фосфор при нагревании соединяется с серой, но не взаимодействует с азотом и углеродом. Сульфиды фосфора гидролитически неустойчивы.

t°



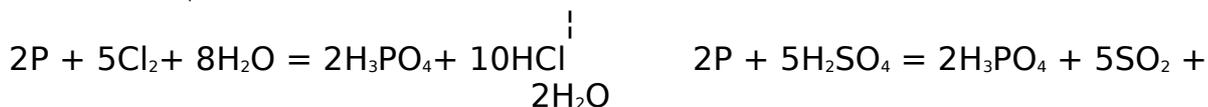
5. Взаимодействие с металлами происходит при нагревании. Фосфиды гидролитически неустойчивы и легко окисляются.



6. Фосфор растворяется в щелочах, образуя фосфин и соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты). В воде растворяется при нагревании с образованием фосфина и фосфористой кислоты:

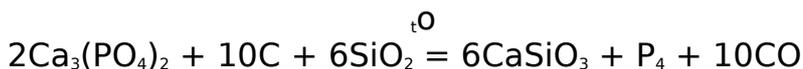


7. Фосфор легко окисляется азотной кислотой и другими окислителями, но не взаимодействует с соляной кислотой, разбавленной серной кислотой.

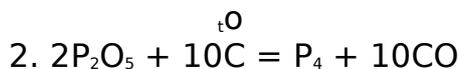


Б. Получение фосфора

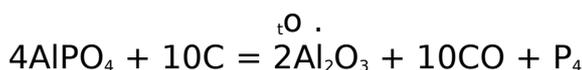
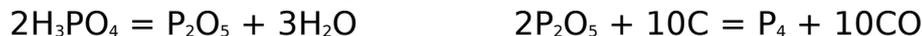
В промышленности фосфор получают нагреванием до $1200^{\circ}C$ в электрических печах смеси фосфорита, песка и кокса.



Реакция идет по стадиям: 1. $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$



В лаборатории фосфор получают из фосфорной кислоты и фосфата алюминия.



В. Применение фосфора

1. Производство спичек (красный фосфор)
2. Поджигательные смеси (белый фосфор).
3. Производство фосфорорганических веществ.

Г. Оксид фосфора (III) - P_2O_3 - фосфористый ангидрид

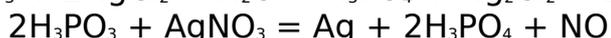
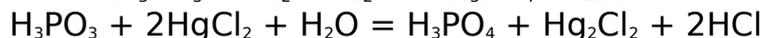
Белое кристаллическое вещество. Состав оксида соответствует формуле P_4O_6 . Образуется при сжигании фосфора в условиях недостатка

кислорода. При растворении в воде на холоду образует фосфористую кислоту, легко окисляется:



Д. Фосфористая кислота - H_3PO_3

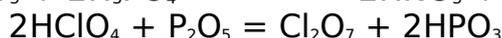
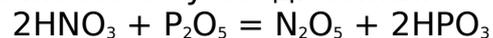
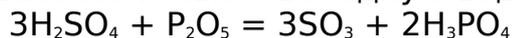
Ведет себя как двухосновная кислота, хотя по эмпирической формуле соответствует трехосновной кислоте. Образует соли - гидрофосфиты и дигидрофосфиты - Na_2HPO_3 , NaH_2PO_3 . Фосфористая кислота и фосфиты сильные восстановители и окисляются до соединений P^{+5}



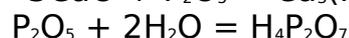
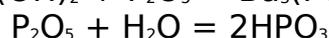
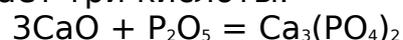
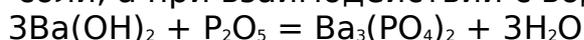
Е. Оксид фосфора (V) - P_2O_5 - фосфорный ангидрид

Твердое белое вещество. Молекула соответствует формуле P_4O_{10} . Кристаллическая решетка тетраэдрического типа, по 4 углам которой расположены атомы фосфора.

Фосфорный ангидрид сильно поглощает воду и используется для осушки нейтральных и кислых газов (CO , CO_2 , O_2 , SO_2 , NO , NO_2 , CH_4 , C_2H_2). Он непригоден для осушки NH_3 , HCl , Cl_2 , поскольку реагирует с ними. P_2O_5 связывает не только свободную воду, но и отнимает ее у соединений.

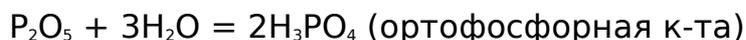


P_2O_5 кислотный оксид: в реакциях со щелочами и основными оксидами образует соли, а при взаимодействии с водой дает три кислоты:

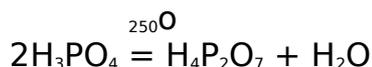


метафосфорная к-та

пирофосфорная к-та



При нагревании ортофосфорной кислоты происходит обратный процесс - дегидратация. Вначале образуется пирофосфорная кислота, а затем и метафосфорная кислота. Превратить метафосфорную кислоту в оксид фосфора нагреванием не удастся.

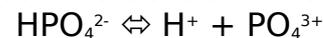
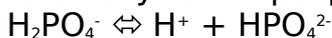
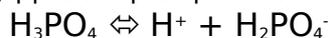


Фосфорные кислоты это белые твердые кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде.

Ж. Ортофосфорная (фосфорная) кислота

Твердое кристаллическое вещество, в продажу поступает 85% раствор - сиропоподобная жидкость. Пространственное строение кристаллической фосфорной кислоты тетраэдрическое с атомом фосфора в центре.

1. Трехосновная кислота. Диссоциация легче всего идет по 1-ой ступени, диссоциация по 2-ой и 3-ей ступени прогрессивно ослабляется:



$$K = 7,6 \cdot 10^{-2}$$

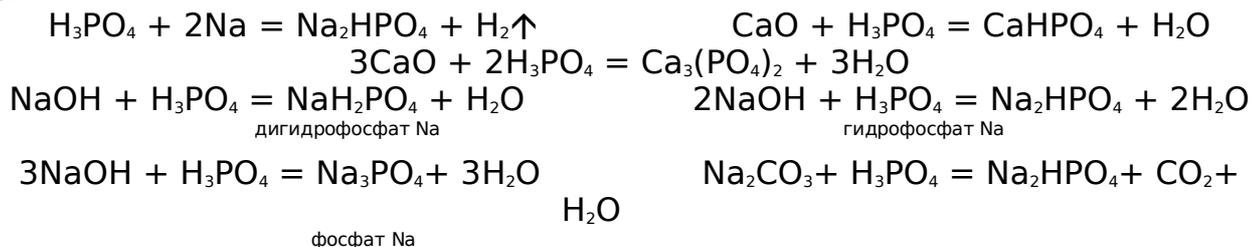
$$K = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

$$K =$$

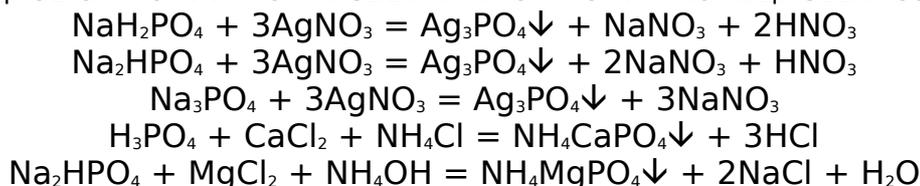
$$4,2 \cdot 10^{-13}$$

2. Фосфорная кислота не имеет окислительных свойств. Она растворяет активные металлы с выделением водорода, взаимодействует с основными оксидами и основаниями. Образует соли с различной степенью

замещенности атомов водорода. Вытесняет более слабые кислоты из их солей.

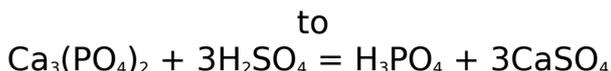


3. Качественной реакцией на фосфорную кислоту, фосфат-ионы (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) является образование нерастворимых осадков фосфата серебра, осадков аммоний-магниевых или аммоний-кальциевых солей.

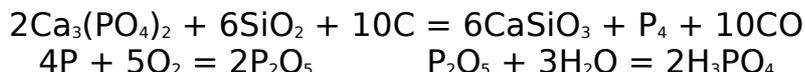


3. Получение фосфорной кислоты

1. Гидролитический способ. Фосфаты нагревают с сильной кислотой (однако кислота получается сильно загрязненной и идет только на удобрения):



2. Пиролитический способ - получают чистую кислоту. Вначале получают фосфор, затем его сжигают, а фосфорный ангидрид растворяют в воде:

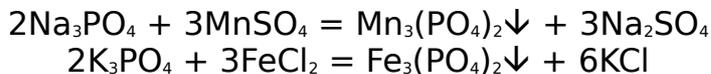


3. В лаборатории фосфорную кислоту получают окислением фосфора азотной кислотой:

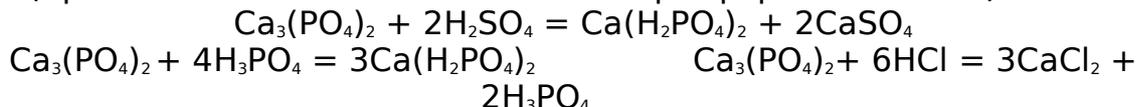


И. Соли фосфорной кислоты (фосфаты)

1. Фосфаты и гидрофосфаты большинства металлов плохо растворимы. В воде растворяются только фосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов и аммония (Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).



2. Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде. Плохо растворимые фосфаты и гидрофосфаты можно перевести в растворимые дигидрофосфаты, обрабатывая эти соли рассчитанными количествами кислоты (при избытке кислоты вытесняется фосфорная кислота).



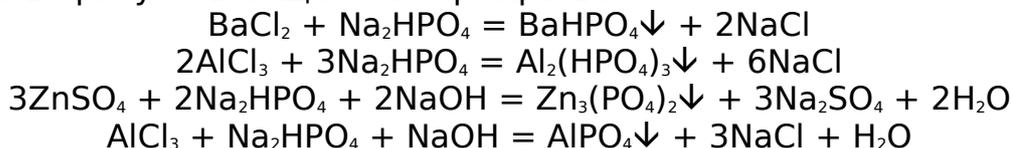
3. Фосфаты в водных растворах частично гидролизуются (в основном по первой ступени).



4. Фосфаты очень стойки к нагреванию и плавятся без разложения. Гидрофосфаты при нагревании превращаются в пирофосфаты, а дигидрофосфаты - в метафосфаты.



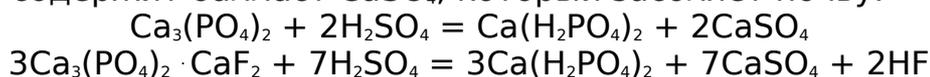
5. Гидрофосфат натрия используется в аналитической практике как осадитель ионов металлов. В осадок обычно выпадают гидрофосфаты металлов, а в присутствии щелочи - фосфаты.



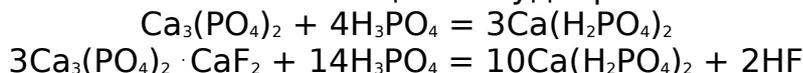
К. Фосфорные удобрения

1. Фосфоритная мука - получают помолом фосфоритов - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Из-за плохой растворимости фосфоритная мука усваивается только на сильнокислых почвах.

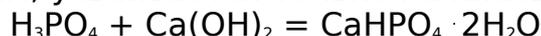
2. Простой суперфосфат. Получают обработкой фосфоритов или апатитов серной кислотой на холоду, которая переводит фосфат кальция в растворимый и легкоусвояемый дигидрофосфат кальция. Однако простой суперфосфат содержит балласт CaSO_4 , который засоляет почву.



3. Двойной суперфосфат. Получают обработкой фосфоритов и апатитов фосфорной кислотой. Очень ценное удобрение.



4. Преципитат. Получают действием гашеной извести на фосфорную кислоту. Плохо растворим, усваивается только на кислых почвах.



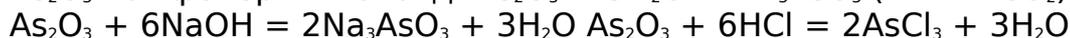
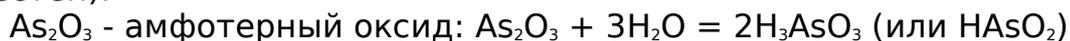
5. Аммофос и диаммофос. Получают действием аммиака на фосфорную кислоту. Ценное удобрение - содержит 2 питательных элемента - азот и фосфор.



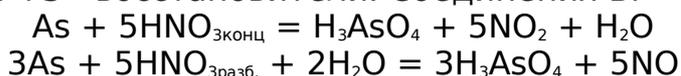
6. Нитрофоска - получают сплавлением диаммофоса - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, селитры - NH_4NO_3 и хлорида калия - KCl .

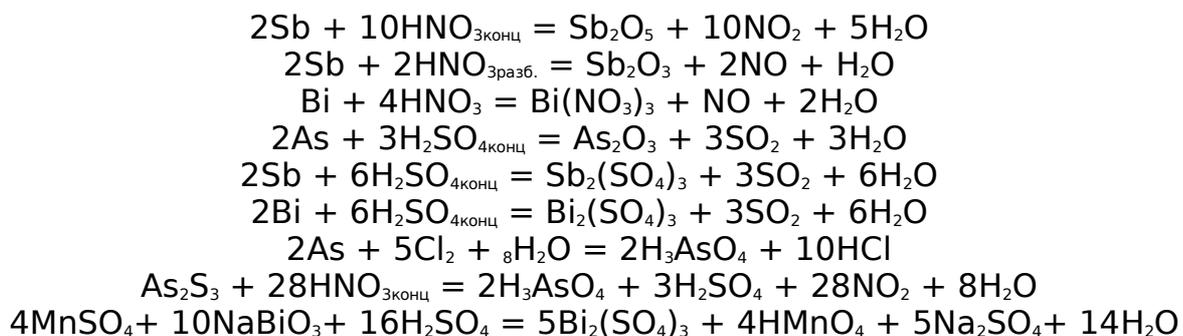
13.3. Мышьяк, сурьма, висмут

Характерные степени окисления: +3, +5 и -3. С водородом образуют гидриды - AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , а с металлами - соединения, подобные фосфидам: Ca_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 . С кислородом образуют оксиды со степенью окисления +3 и +5: As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 (Bi_2O_5 - не известен).



Sb_2O_3 имеет амфотерные свойства (ему соответствует амфотерный гидроксид H_3SbO_3), а Bi_2O_3 проявляет только основные свойства и ему соответствует основание - $\text{Bi}(\text{OH})_3$. As_2O_5 - кислотный оксид (ему соответствует кислота - H_3AsO_4 , которая по свойствам напоминает ортофосфорную кислоту). Мышьяк, сурьма и висмут и соединения со степенью окисления +3 - восстановители. Соединения Bi^{+5} - окислители.





ФОСФОР

Единственный стабильный изотоп - ^{31}P . Существуют искусственные радиоактивные изотопы.

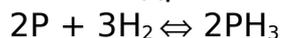
На внешнем уровне атом фосфора имеет 5 электронов - $3s^23p^3$, из которых три электрона не спарены. При возбуждении один из s-электронов переходит на d-подуровень. Поэтому фосфор способен образовывать как 3, так и 5 связей. Типичные степени окисления +3, +5 и -3, реже +1. Важнейшие минералы - фосфорит - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и гидроксапатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Аллотропические модификации. **Белый фосфор** - белое кристаллическое вещество, получают охлаждением паров фосфора. Светится в темноте, воспламеняется на воздухе, ядовит. Имеет молекулярную кристаллическую решетку, напоминающую таковую у алмаза, в узлах решетки расположены тетраэдрические молекулы P_4 . **Красный фосфор** - темно-малиновый порошок, нерастворим в воде, не светится в темноте, не самовоспламеняется. Имеет полимерное строение - бесконечная цепь молекул P_4 . Получают нагреванием белого фосфора при 400°C . **Черный фосфор** напоминает графит, имеет слоистую кристаллическую решетку, полупроводник. Получают нагреванием красного фосфора при 200°C под давлением 1200 ат.

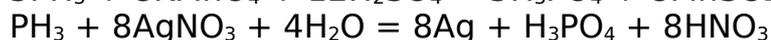
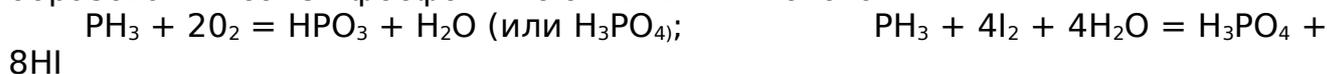
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРА

Фосфор намного активнее азота, поскольку связи в молекуле P_4 слабее чем тройная связь в молекуле азота. В реакциях с более электроотрицательными неметаллами он проявляет свойства восстановителя, а в реакциях с водородом и металлами - свойства окислителя. Наиболее активен белый фосфор, меньше красный и особенно черный фосфор.

1. Взаимодействие с **водородом** происходит при высокой температуре и наличии катализаторов, но водородные соединения фосфора чаще получают косвенным путем (растворением фосфора в щелочах, гидролизом фосфидов).



Фосфин очень ядовит, сильный восстановитель. Основные свойства фосфина значительно слабее, чем у аммиака и его водный раствор не меняет цвет индикаторов. Основной характер фосфина проявляется в образовании солей фосфония с сильными кислотами.



иодистый фосфоний

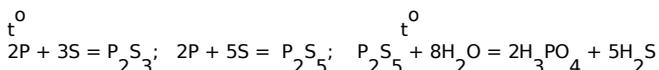
2. Взаимодействие с **кислородом**. При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III), а при его избытке - оксид фосфора (V). Белый фосфор загорается без поджигания и продолжает гореть под водой. Фосфор используют в поджигательных смесях - напалм и т.д.).



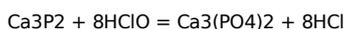
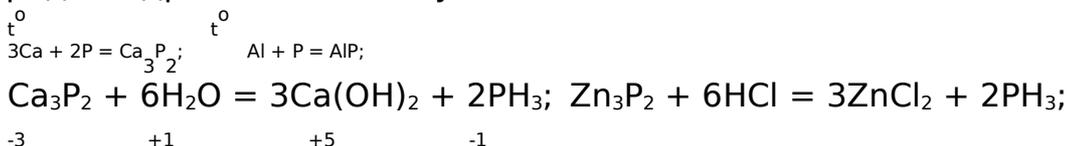
3. Взаимодействие с **галогенами**. С фтором и хлором реакция идет непосредственно, а с бромом и иодом - при нагревании. Галогениды фосфора гидролитически неустойчивы.



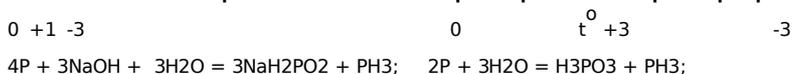
4. Фосфор при нагревании соединяется с **серой**, но не взаимодействует с азотом и углеродом. Сульфиды фосфора гидролитически неустойчивы.



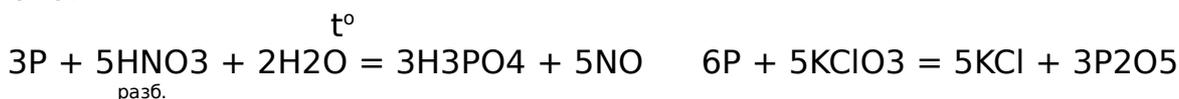
5. Взаимодействие с **металлами** происходит при нагревании. Фосфида гидролитически неустойчивы и легко окисляются.



6. Фосфор растворяется в **щелочах**, образуя фосфин и соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты). В **воде** растворяется при нагревании с образованием фосфина и фосфористой кислоты:



7. Фосфор легко **окисляется** азотной кислотой и другими окислителями, но не взаимодействует с соляной кислотой, разб. серной кислотой.



С водородом ---> PH₃

С хлором, бромом, йодом ---> PCl₃, PCl₅, PBr₃, PBr₅, PI₃

С кислородом --> P₂O₃ (P₄O₆), P₂O₅ (P₄O₁₀)

С серой ---> P₂S₃, P₂S₅

С азотом, углеродом --> не реагирует

ФОСФОР-----с конц. и разб. HNO₃ ---> H₃PO₄ + оксиды азота

--со щелочью (NaOH) ---> PH₃ + NaH₂PO₂

--с конц. H₂SO₄ --> H₃PO₄ + SO₂

--с HCl и разб. H₂SO₄-----> не взаимодействует

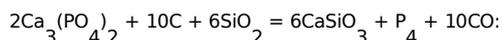
--с водой при нагревании --> H₃PO₃ + PH₃

--с металлами --> фосфида (Ca₃P₂)

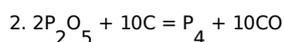
ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРА .

В промышленности фосфор получают нагреванием до 1200°С в электрических печах смеси фосфорита, песка и кокса.

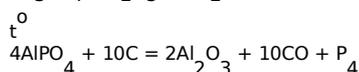
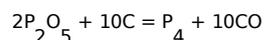
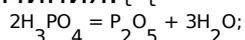
t°



Реакция идет по стадиям: 1. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{SiO}_2 = 3\text{CaSiO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$



В лаборатории фосфор получают из фосфорной кислоты и фосфата алюминия.



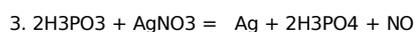
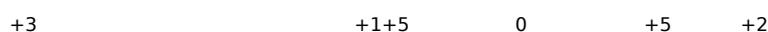
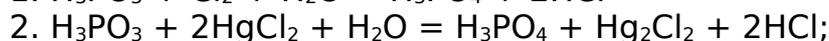
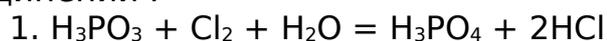
ПРИМЕНЕНИЕ: 1. Производство спичек (красный фосфор) 2. Поджигательные смеси (белый фосфор). 3. Производство фосфорорганических веществ.

ОКСИД ФОСФОРА (III) - P_2O_3 - фосфористый ангидрид - белое кристаллическое вещество. Состав оксида соответствует формуле P_4O_6 . Образуется при сжигании фосфора в условиях недостатка кислорода. При растворении в воде на холоду образует фосфористую кислоту, легко окисляется:



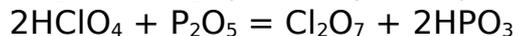
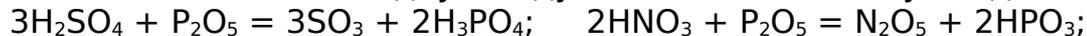
ФОСФОРИСТАЯ КИСЛОТА - H_3PO_3 - ведет себя как двухосновная кислота, хотя по эмпирической формуле соответствует трехосновной кислоте. Об-

разуется соли - гидрофосфиты и дигидрофосфиты - Na_2HPO_3 , NaH_2PO_3 . Фосфористая кислота и фосфиты сильные восстановители и окисляются до соединений P^{+5}

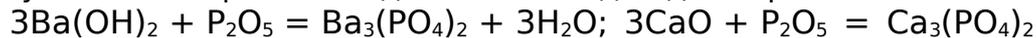


ОКСИД ФОСФОРА (V) - P_2O_5 - фосфорный ангидрид - твердое белое вещество. Молекула соответствует формуле P_4O_{10} . Кристаллическая решетка тетраэдрического типа, по 4 углам которой расположены атомы фосфора.

Фосфорный ангидрид сильно поглощает воду и используется для осушки нейтральных и кислых газов (CO , CO_2 , O_2 , SO_2 , NO , NO_2 , CH_4 , C_2H_2). Он непригоден для осушки NH_3 , HCl , Cl_2 , поскольку реагирует с ними. P_2O_5 связывает не только свободную воду, но и отнимает ее у соединений.

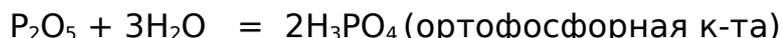


P_2O_5 кислотный оксид: в реакциях со щелочами и основными оксидами образует соли, а при взаимодействии с водой дает три кислоты:

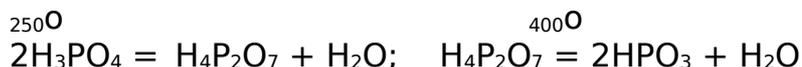


метафосфорная к-та

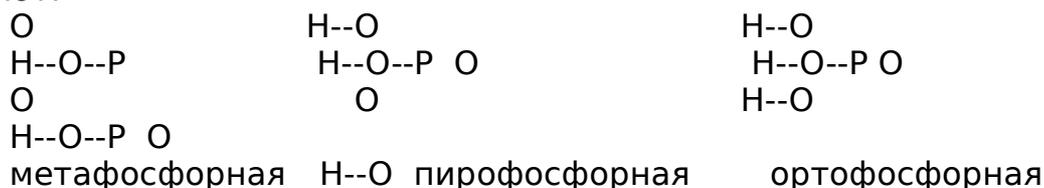
пирофосфорная к-та



При нагревании ортофосфорной кислоты происходит обратный процесс - дегидратация. Вначале образуется пирофосфорная кислота, а затем и метафосфорная кислота. Превратить метафосфорную кислоту в оксид фосфора нагреванием не удастся.



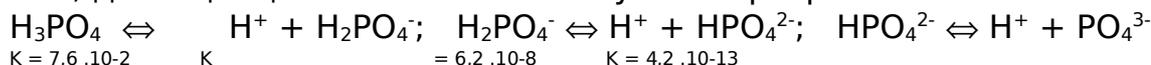
Фосфорные кислоты это белые твердые кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде. Графические изображения фосфорных кислот:



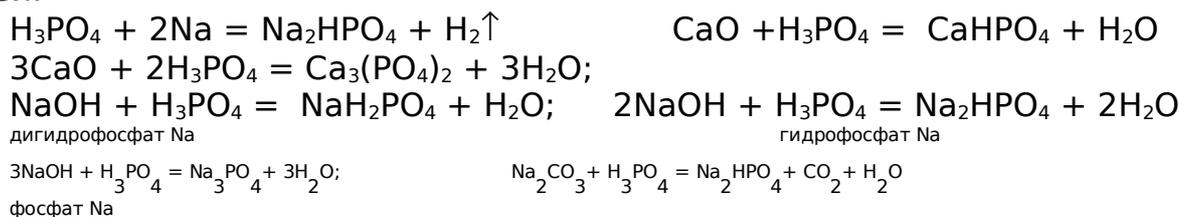
ОРТОФОСФОРНАЯ (ФОСФОРНАЯ) КИСЛОТА

Твердое кристаллическое вещество, в продажу поступает 85% раствор - сиропоподобная жидкость. Пространственное строение кристаллической фосфорной кислоты тетраэдрическое с атомом фосфора в центре.

1. Трехосновная кислота. Диссоциация легче всего идет по 1-ой ступени, диссоциация по 2-ой и 3-ей ступени прогрессивно ослабляется:

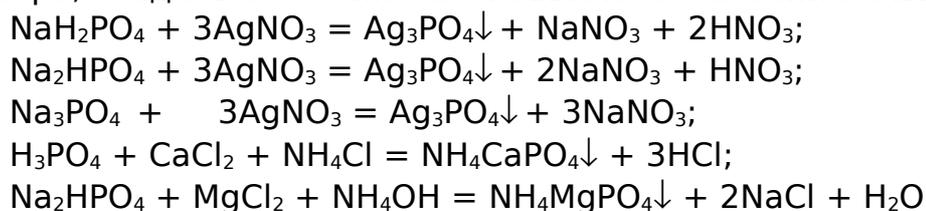


2. Фосфорная кислота не имеет окислительных свойств. Она растворяет активные металлы с выделением водорода, взаимодействует с основными оксидами и основаниями. Образует соли с различной степенью замещенности атомов водорода. Вытесняет более слабые кислоты из их солей.



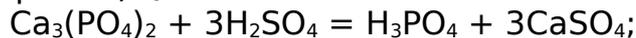
3. Качественной реакцией на фосфорную кислоту, фосфат-ионы (H_2PO_4^- ,

HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} является образование нерастворимых осадков фосфата серебра, осадков аммоний-магниевых или аммоний-кальциевых солей.

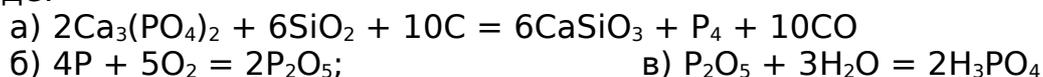


ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

1. Гидролитический способ. Фосфаты нагревают с сильной кислотой (однако кислота получается сильно загрязненной и идет только на удобрения): t_0



2. Пиролитический способ - получают чистую кислоту. Вначале получают фосфор, затем его сжигают, а фосфорный ангидрид растворяют в воде:

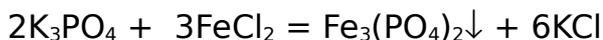


3. В лаборатории фосфорную кислоту получают окислением фосфора азотной кислотой:

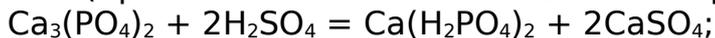


СОЛИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ (ФОСФАТЫ)

1. Фосфаты и гидрофосфаты большинства металлов плохо растворимы. В воде растворяются только фосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов и аммония (Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).



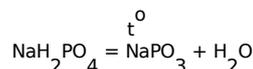
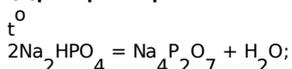
2. Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде. Плохо растворимые фосфаты и гидрофосфаты можно перевести в растворимые дигидрофосфаты, обрабатывая эти соли рассчитанными количествами кислоты (при избытке кислоты вытесняется фосфорная кислота).



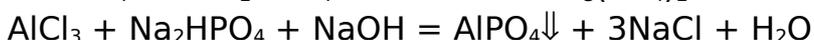
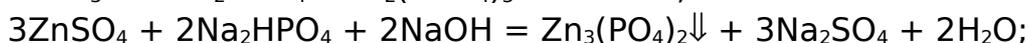
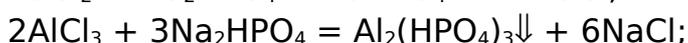
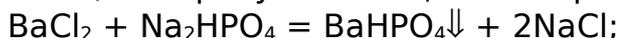
3. Фосфаты в водных растворах частично гидролизуются (в основном по первой ступени).



4. Фосфаты очень стойки к нагреванию и плавятся без разложения. Гидрофосфаты при нагревании превращаются в пирофосфаты, а дигидрофосфаты - в метафосфаты.



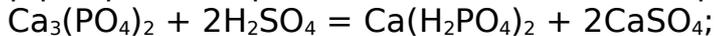
5. Гидрофосфат натрия используется в аналитической практике как осадитель ионов металлов. В осадок обычно выпадают гидрофосфаты металлов, а в присутствии щелочи - фосфаты.



ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ

1. **Фосфоритная мука** - получают помолом фосфоритов - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Из-за плохой растворимости фосфоритная мука усваивается только на сильнокислых почвах.

2. **Простой суперфосфат**. Получают обработкой фосфоритов или апатитов серной кислотой на холоду, которая переводит фосфат кальция в растворимый и легкоусвояемый дигидрофосфат кальция. Однако простой суперфосфат содержит балласт CaSO_4 , который засоляет почву.



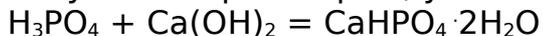
3. **Двойной суперфосфат**. Получают обработкой фосфоритов и апатитов

фосфорной кислотой. Очень ценное удобрение.

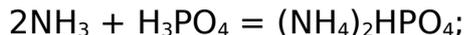
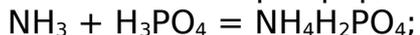


4. **Преципитат**. Получают действием гашеной извести на фосфорную кис-

лоту. Плохо растворим, усваивается только на кислых почвах.



5. **Аммофос и диаммофос**. Получают действием аммиака на фосфорную кислоту. Ценное удобрение - содержит 2 питательных элемента - азот и фосфор.



6. **Нитрофоска** - получают сплавлением диаммфоса - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, селитры - NH_4NO_3 и хлорида калия - KCl .

МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Характерные степени окисления: +3, +5 и -3.

С водородом образуют гидриды - AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , а с металлами - соединения, подобные фосфидам: Ca_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 .

С кислородом образуют оксиды со степенью окисления +3 и +5: As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 (Bi_2O_5 - не известен).

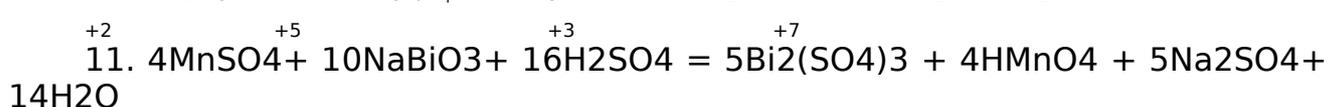
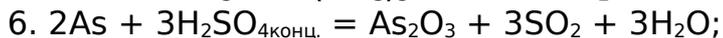
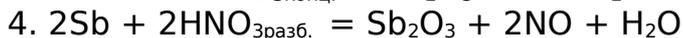
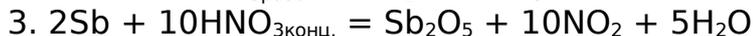
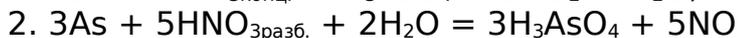
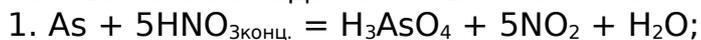
As_2O_3 - амфотерный оксид: $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$ (или HAsO_2);

$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;

Sb_2O_3 имеет амфотерные свойства (ему соответствует амфотерный гидроксид H_3SbO_3), а Bi_2O_3 проявляет только основные свойства и ему соответствует основание - $\text{Bi}(\text{OH})_3$.

As_2O_5 - кислотный оксид (ему соответствует кислота - H_3AsO_4 , которая по свойствам напоминает ортофосфорную кислоту).

Мышьяк, сурьма и висмут и соединения со степенью окисления +3 - восстановители. Соединения Bi^{+5} - окислители.



КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

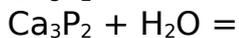
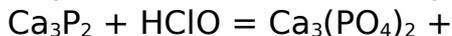
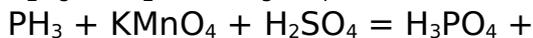
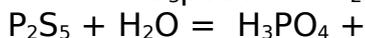
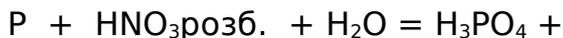
1. Напишите электронную формулу фосфора и укажите его валентные возможности?

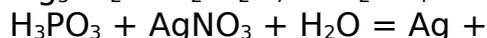
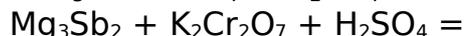
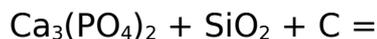
2. Какие отличия в строении кристаллических решеток белого, красного и черного фосфора? Как разделить смесь из белого и красного фосфора? Как доказать, что красный и белый фосфор это аллотропные модификации одного и того же элемента?

3. При 800°C плотность паров фосфора по отношению к воздуху составляет 4,27, а при 1500°C меньше в два раза. Из скольких атомов состоит молекула фосфора при этих температурах?

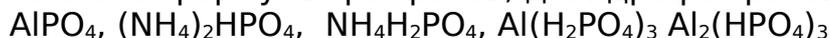
5. Сравнить свойства водородных соединений фосфора и азота. Что общего и что их различает?

6. Закончить уравнения реакций, определить тип реакции, окислитель и восстановитель:





7. Найти формулы фосфатов, дигидрофосфатов и гидрофосфатов?

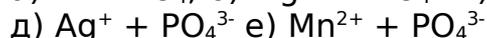


8. Написать формулы фосфатов, гидрофосфатов, дигидрофосфатов натрия, кальция и железа (III),

9. К раствору содержащему 1 моль КОН прибавили 1 моль ортофосфорной кислоты. Какая соль образуется при этом: Ответ - в

а) фосфат, б) гидрофосфат, в) дигидрофосфат, г) кристаллогидрат

10. Какие из приведенных ионов могут одновременно находиться в растворе, а какие нет:



11. Как изменяется кислотно-основной характер оксидов и гидроксидов азота (III), фосфора (III), As(III), Sb(III), Bi(III) ?

12. Какие реакции характеризуют амфотерные свойства оксида мышьяка (III):

а) взаимодействия его с водой

б) взаимодействия его с соляной кислотой

в) взаимодействия его с гидроксидом натрия

г) взаимодействия его с азотной кислотой с образованием мышьяковой кислоты

д) взаимодействия его с кислородом

13. При внесении в пламя горелки небольшого количества удобрения оно окрашивается в фиолетовый цвет, а при внесении на раскаленный уголек загорается. Что это за удобрение?

а) нитрат аммония; б) нитрат натрия; в) нитрат калия; г) мочевины

14. Светлосерый порошок или гранулы, плохо растворим в воде, имеет кислую реакцию, с азотнокислым серебром образует светложелтый осадок. Что это за удобрение?

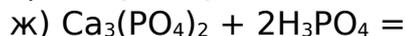
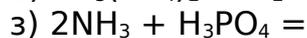
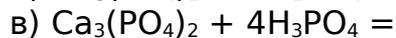
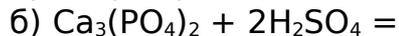
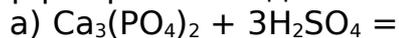
а) преципитат; б) фосфоритная мука; в) простой суперфосфат;

г) чистый дигидрофосфат кальция;

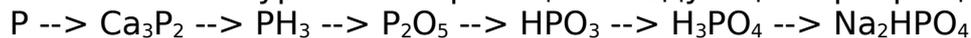
15. Серый зернистый порошок, не растворяется в воде, окраску лакмуса не меняет, с раствором нитрата серебра не взаимодействует. Что это за удобрение?

а) простой суперфосфат; б) двойной суперфосфат; в) фосфоритная мука; г) преципитат

16. Какие из реакций используются для получения простого суперфосфата или двойного суперфосфата:



17. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



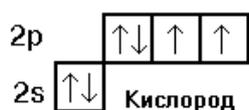
18. Как различить гидроксид бария, фосфорную кислоту, нитрат серебра, бромид натрия, нашатырь?

ЭЛЕМЕНТЫ ОСНОВНОЙ ПОДГРУППЫ VI ГРУППЫ

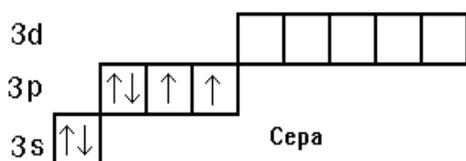
14.1. Общая характеристика подгруппы кислорода

К элементам VIA группы относят кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный элемент полоний. Их объединяют под названием халькогены. Электронная конфигурация внешнего уровня s^2p^4 .

Особенностью атома кислорода является отсутствие d-подуровня. Кислород за счет двух неспаренных электронов способен образовывать две связи. Кроме того, кислород может предоставлять неподеленные пары электронов для образования донорно-акцепторных связей.



Типичная степень окисления кислорода -2, в пероксидах -1 и лишь в OF_2 +2. В атомах остальных халькогенов имеется d-подуровень и при возбуждении p-электроны, а затем и s-электроны могут разъединяться. Поэтому сера, селен и теллур могут проявлять валентность не только равную двум, но и 4 и 6.



Типичными степенями окисления этих элементов являются -2, +2, +4, +6.

1. Элементы подгруппы кислорода, исключая полоний, неметаллы. Их электроотрицательность падает сверху вниз. O - 3,5; S - 2,5; Se - 2,4; Te - 2,0. В том же порядке снижаются неметаллические свойства (окислительная способность) и растут металлические свойства (восстановительная способность). Так, сера не проводит электрический ток, но селен и теллур - полупроводники (и имеют металлический блеск), полоний - металл.

2. Водные растворы гидридов халькогенов (исключая кислород и полоний) диссоциируют как кислоты, причем их сила возрастает в ряду $H_2S < H_2Se < H_2Te$ (степень диссоциации - 0,02, 5, 15%). H_2O - амфотерный электролит. Молекулы воды отличаются склонностью к образованию водородных связей, поэтому летучесть воды намного меньше, чем H_2S , H_2Se , H_2Te .

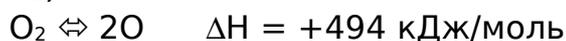
3. Элементы образуют оксиды типа EO_2 , EO_3 (SO_2 , SO_3 , SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , TeO_3) и соответствующие им кислоты: H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_3 , H_2SeO_4 , H_2TeO_3 , H_2TeO_4 . Сила этих кислот в пределах группы убывает, что связано с ослаблением неметаллических свойств халькогенов. Кислоты типа H_2EO_3 неустойчивы и ведут себя преимущественно как восстановители, реже как окислители. Кислоты типа H_2EO_4 проявляет себя как окислители и их окислительная активность растет ряду $H_2SO_4 > H_2SeO_4 > H_2TeO_4$.

14.2. Кислород

Самый распространенный на Земле элемент - 47,2% от массы земной коры, 21% объема атмосферы. В земной коре кислород находится преимущественно в виде воды, карбонатов и силикатов горных пород. Кислород широко распространен в живых организмах. Природный кислород содержит 3 стабильных изотопа. Наиболее распространенным

стабильным изотопом является $^{16}_8\text{O}$ - 99,76%, изотопы $^{15}_8\text{O}$ и $^{17}_8\text{O}$ встречаются реже.

Кислород образует двухатомную и трехатомную молекулы - молекулярный кислород O_2 (дикислород) и озон O_3 (трикислород). Как промежуточная частица в реакциях известен атомарный кислород (монокислород). В молекулярном кислороде O_2 - две ковалентных связи $\text{O}=\text{O}$. Связь между атомами в молекуле кислорода довольно прочна и распад молекулы на атомы становится заметным только при сильном нагревании (более 1000°C).



Поэтому при обычной температуре реакции с молекулярным кислородом маловероятны. Требуется вначале активировать кислород (т.е. разбить его молекулу на атомы). Это достигается предварительным нагреванием (поджиганием). Начавшаяся реакция в дальнейшем уже поддерживает сама себя. Активировать молекулярный кислород можно также с помощью электрических разрядов, катализаторов, в т.ч. ферментов.

А. Физические и химические свойства молекулярного кислорода

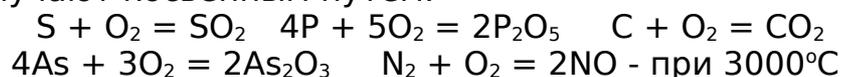
Молекулярный кислород - газ с низкой температурой кипения (-183°C) и плавления (-219°C). В воде растворяется плохо - до 3 объемных %.

Кислород - один из самых активных неметаллов и образует соединения со всеми элементами кроме гелия, неона и аргона. Он не взаимодействует с золотом, платиной и галогенами, хотя кислородные соединения галогенов можно получить косвенным путем. Кислород не реагирует с сильными кислотами, щелочами, водой. Во всех своих реакциях кислород выступает в роли окислителя (кроме взаимодействия со фтором).

1. Взаимодействие с водородом: Смесь кислорода и водорода в темноте сохраняется неограниченно долго, но при нагревании, электрическом разряде взрывается. Реакция протекает по цепному механизму.



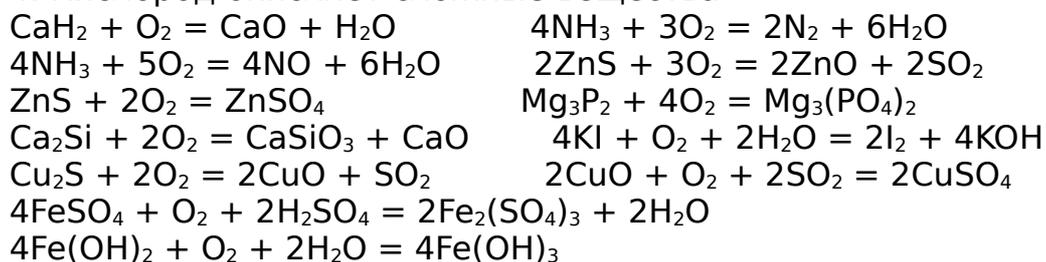
2. Взаимодействие с другими неметаллами. Большинство неметаллов горят в атмосфере кислорода, однако реакция с азотом требует нагревания до 3000°C . Инертные газы и галогены (исключая фтор) непосредственно с кислородом не взаимодействуют и их кислородные соединения получают косвенным путем.

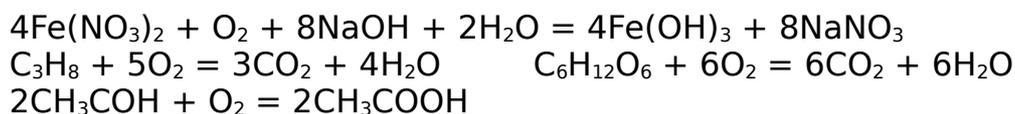


3. Взаимодействие с металлами. Все металлы кроме золота и платины дают оксиды или пероксиды. Активные металлы сгорают в атмосфере кислорода.



4. Кислород окисляет сложные вещества





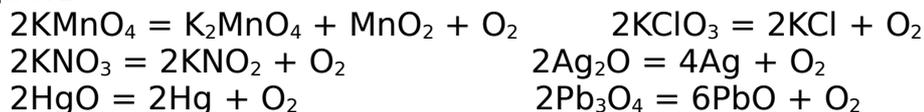
Б. Использование кислорода

1. Интенсификация металлургических и других химических процессов:
 - а) продувание доменных печей при выплавке чугуна и конверторов при выплавке стали
 - б) окисление сульфидов цветных металлов (CuS, ZnS) при получении из руд
 - в) окисление серы и пирита в производстве серной кислоты
 - г) окисление аммиака в производстве азотной кислоты.
2. Кислородно-ацетиленовое и кислородно-водородное пламя.
3. Медицина.

В. Получение кислорода

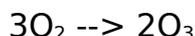
В промышленности: 1. Сжижение воздуха и его ректификация
2. Электролиз воды $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

В лаборатории - термическим разложением кислородсодержащих веществ



Г. Озон

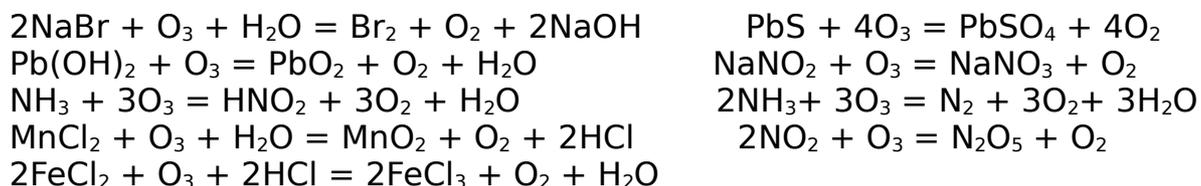
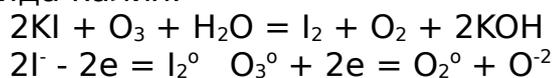
Аллотропная модификация кислорода. Голубоватый газ с характерным запахом. Образуется при электрических разрядах, действии ультрафиолетовых лучей.



Реакция проходит в 2 стадии - вначале образуется атомарный кислород, который затем взаимодействует с молекулярным кислородом



Озон - нестойкое вещество и распадается на атомарный и молекулярный кислород. Атомарный кислород проявляет свойства окислителя. Озон обнаруживают по реакции выделения йода из раствора иодида калия.

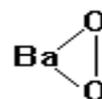


Д. Пероксид водорода - H₂O₂

Молекула пероксида водорода имеет перекисный мостик. Ее пространственное строение - Н-О-О-Н. Степень окисления кислорода -1. Ковалентная связь между атомами кислорода и водорода полярна (электронная плотность смещена к кислороду) и пероксид водорода диссоциирует как слабая двухосновная кислота. Он взаимодействует с основаниями с образованием солей - пероксидов металлов.



$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Структура
 BaO_2
 Пероксид водорода получают вытеснением
 из
 пероксидов металлов сильными кислотами.
 $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

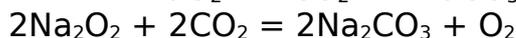


Е. Свойства пероксидов

Пероксид водорода неограниченно растворим в воде. 30% его раствор называется пергидролем.

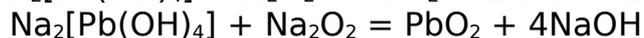
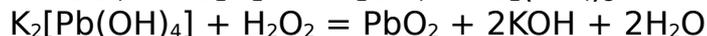
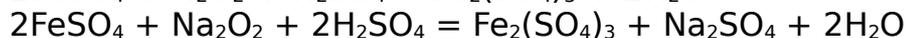
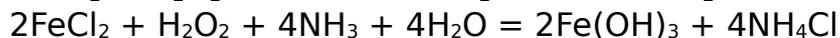
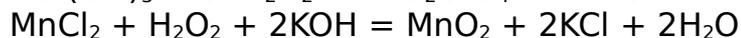
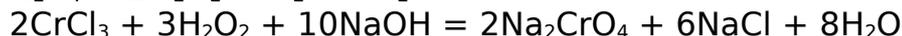
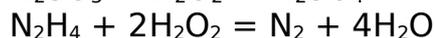
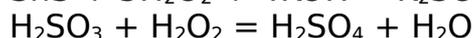
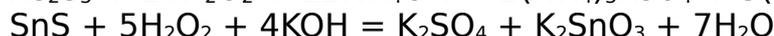
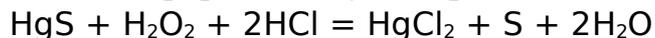
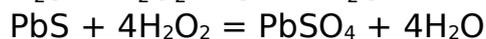
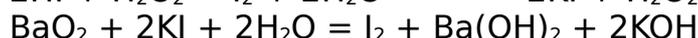
1. Разложение при нагревании или под влиянием катализаторов (диоксид марганца, фермент каталаза) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

2. Разложение под действием углекислого газа, реакция используется в космических кораблях $2\text{BaO}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{BaCO}_3 + \text{O}_2$



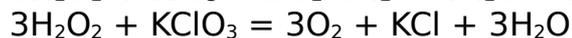
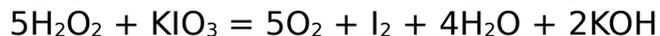
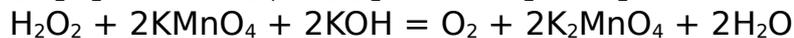
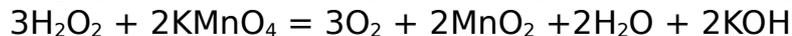
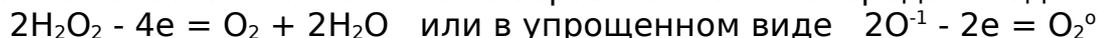
Ж. Окислительные свойства

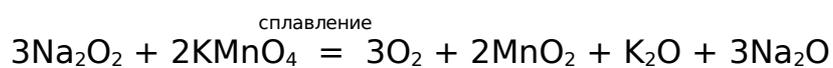
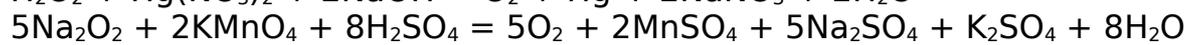
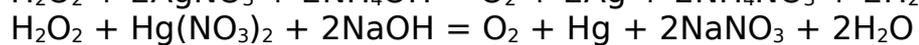
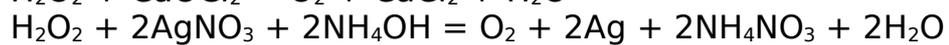
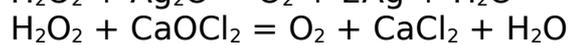
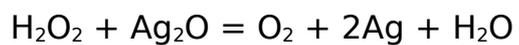
Пероксид водорода и пероксиды металлов проявляют окислительные свойства. Окисление сводится к присоединению двух электронов к молекуле пероксида с образованием молекул воды.



З. Восстановительные свойства

В присутствии сильных окислителей пероксид водорода и пероксиды металлов способны окисляться с образованием кислорода и воды





14.3. Сера

На последнем электронном уровне $3s^23p^4$. Имеет 4 стабильных изотопа $^{16}\text{S}_{32}$ - 95%, $^{16}\text{S}_{34}$ - 4,2% ($^{16}\text{S}_{33}$ и $^{16}\text{S}_{36}$ остальные количества). В природе сера встречается 1) в самородном виде: Сицилия, Западная Украина

2) в виде минералов: FeS_2 - железный колчедан (пирит), ZnS - цинковая обманка, PbS свинцовый блеск, CuS_2 - медный блеск, HgS - киноварь

3) в виде сульфатов минералы - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - мирабилит, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - английская соль и в растворенном виде в воде солей и океанов (Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , H_2S)

4) в составе живых организмов - белки

А. Физические свойства серы

Хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета, нерастворимо в воде, но растворяется в органических растворителях.

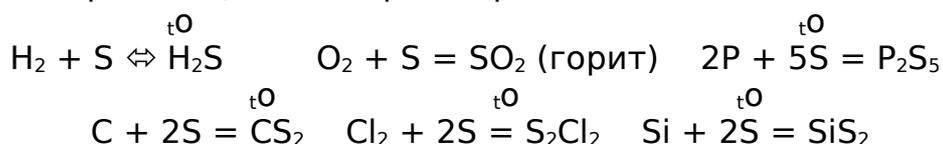
Есть 3 аллотропных модификации серы - ромбическая сера - кристаллы имеют вид октаэдров, плавятся при 112,8 градусов. При медленном охлаждении получается моноклинная сера. Обе модификации имеют кольцевую 8-атомные молекулы (S_8), различающиеся только пространственным расположением атомов серы. При выливании расплавленной серы в холодную воду, получается пластическая сера, молекулы которой представлены незамкнутой цепью. Она тянется как резина и со временем превращается в ромбическую серу.

Б. Химические свойства серы

Сера достаточно активный неметалл, проявляет в реакциях с активными неметаллами и окислителями свойства восстановителя, а в реакциях с водородом и металлами - свойства окислителя. Типичные степени окисления -2, +4, +6 (реже +1 и +2).

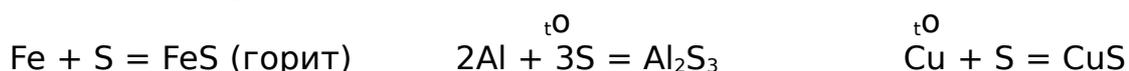
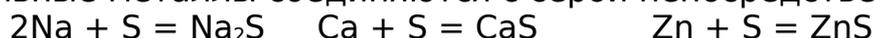
В. Реакции с неметаллами.

Азот и иод с серой не взаимодействуют. Другие неметаллы соединяются с серой чаще всего при нагревании



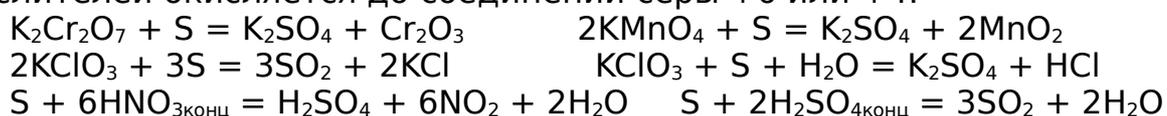
Г. Реакции с металлами.

Со многими металлами сера взаимодействует при нагревании, активные металлы соединяются с серой непосредственно.



Д. Взаимодействие с окислителями (восстановительные свойства серы)

При сплавлении с окислителями или растворении в растворах окислителей окисляется до соединений серы +6 или +4.



Реакции диспропорционирования (при кипячении).



Е. Получение серы

В промышленности - добыча самородной серы и прокаливание пирита, а в лаборатории - взаимодействие сульфидов и сульфатов.



Ж. Применение серы

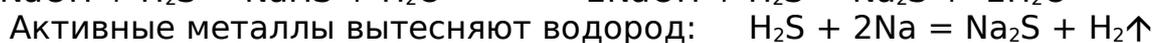
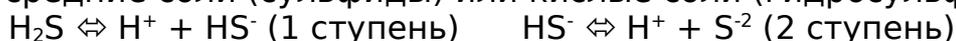
1. Получение серной кислоты, сероуглерода.
2. Вулканизация каучука.
3. Изготовление спичек, черного пороха.
4. Борьба с возбудителями грибковых заболеваний растений, окуливание помещений сжиганием серы - образующийся диоксид серы убивает насекомых.
5. Медицина - мази.

З. Сероводород

Газ с запахом тухлых яиц, ядовит даже при концентрации в воздухе 0,0005%). Хорошо растворим в воде - 2,5 объема на 1 объем воды - примерно 0,1 М. Раствор носит название "сероводородная вода".

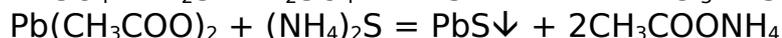
Химические свойства

1. Кислотные свойства. Раствор H_2S в воде - слабая двухосновная сероводородная (сульфидная) кислота - $\alpha=0,13\%$. Кислоты H_2Se и H_2Te более сильные - $\alpha=4\%$ и 20% соответственно. В реакциях со щелочами образуются средние соли (сульфиды) или кислые соли (гидросульфиды).

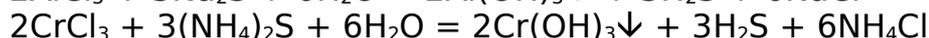


2. Свойства солей сероводородной кислоты.

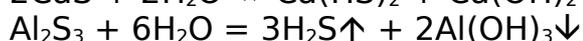
а) Растворимость. В воде растворимы сульфиды щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Сульфиды тяжелых металлов нерастворимы. Поэтому сероводород и растворимые сульфиды применяют в аналитической практике для осаждения ионов тяжелых металлов (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}).



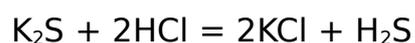
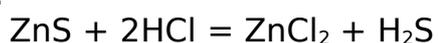
Аналогично образуются сульфиды других металлов - Ag_2S , CuS , SnS , SnS_2 , HgS . Часть ионов осаждается в виде гидроксидов, из-за гидролиза образующихся сульфидов.

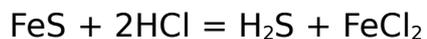


б) Гидролиз. Сульфиды активных металлов гидролизуются, как правило, по первой ступени, а сульфиды аммония и амфотерных металлов - до конца



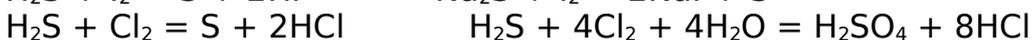
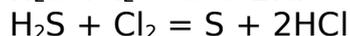
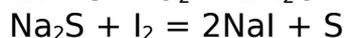
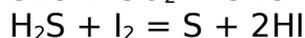
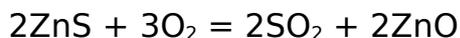
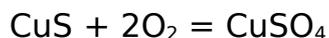
в) сильные кислоты вытесняют сероводород из сульфидов и растворяют осадки сульфидов (легче всего растворяется ZnS , труднее - PbS).



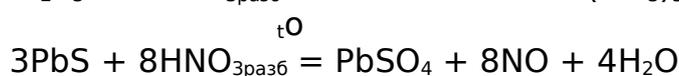
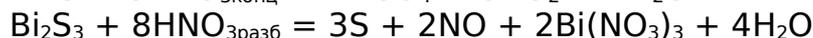
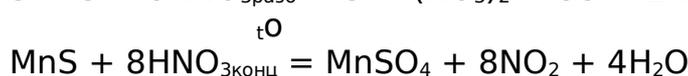
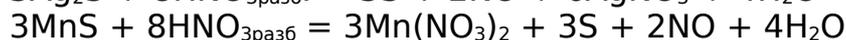
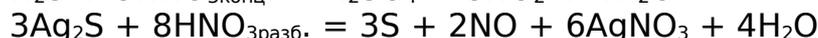
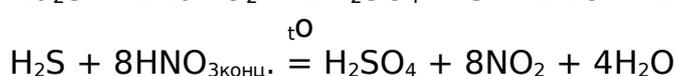
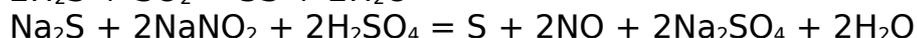
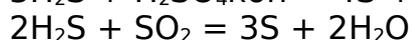
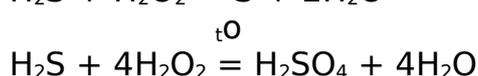
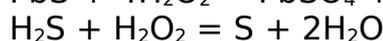
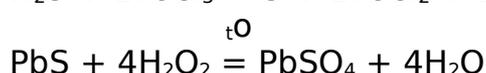
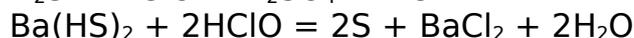
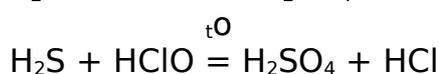
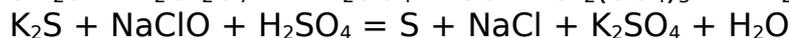


3. Восстановительные свойства сероводорода и сульфидов (Окисление идет как правило до атомарной серы, реже до S^{+4} или S^{+6} , что требует нагревания или действия очень сильных окислителей).

а) Окисление кислородом и галогенами.

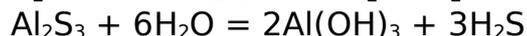


б) окисление другими окислителями

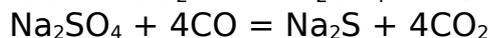


Получение сероводорода и сульфидов

1. Вытеснение сероводорода из сульфидов или гидролиз сульфидов



2. Восстановление сульфатов коксом или угарным газом



Полисульфиды

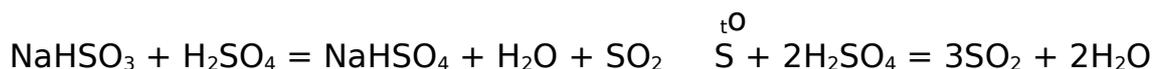
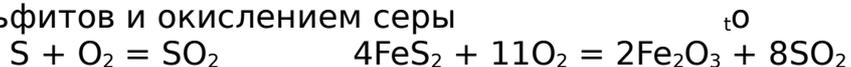
Образуются при внесении в раствор сульфидов тонко растертой серы. Полисульфиды разрушаются под действием кислот. К полисульфидам относится пирит - дисульфид железа (FeS_2).



И. Оксид серы (IV). Сернистая кислота.

О к с и д с е р ы (IV) - SO_2 - диоксид серы (сернистый ангидрид) - бесцветный газ с удушливым запахом, сжижается при -100°C , затвердевает при -70°C . Молекула полярна, имеет неподеленную пару электронов. Степень окисления серы +4. Это весьма реакционноспособное соединение, ведет себя как восстановитель, редко - как окислитель.

В промышленности диоксид серы получают сжиганием серы и сульфидов и восстановлением сульфатов В лаборатории - вытеснением из сульфитов и окислением серы

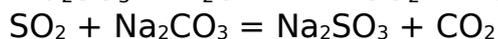


Химические свойства.

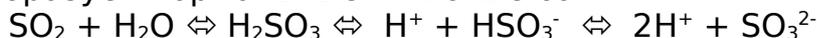
1. Растворение диоксида серы в воде. В 1 объеме воды растворяется 40 объемов SO_2 . Большая часть газа растворяется физически, частично с образованием сернистой кислоты.



2. Как кислотный оксид сернистый газ реагирует с основаниями и растворами карбонатов с образованием сульфитов и гидросульфитов.



Сернистая кислота - H_2SO_3 - двухосновная кислота средней силы, нестойкая и разлагается с выделением SO_2 (поэтому ее часто изображают как $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), образует нормальные и кислые соли



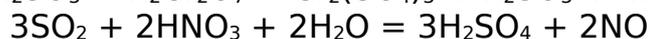
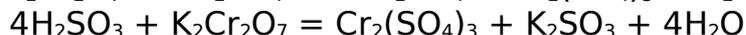
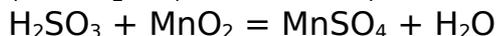
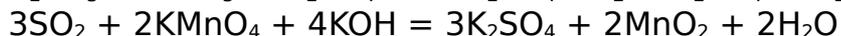
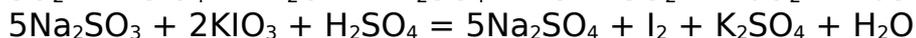
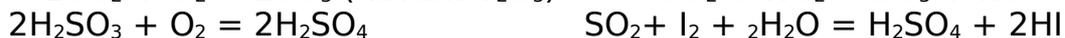
гидросульфит Na

сульфит Na

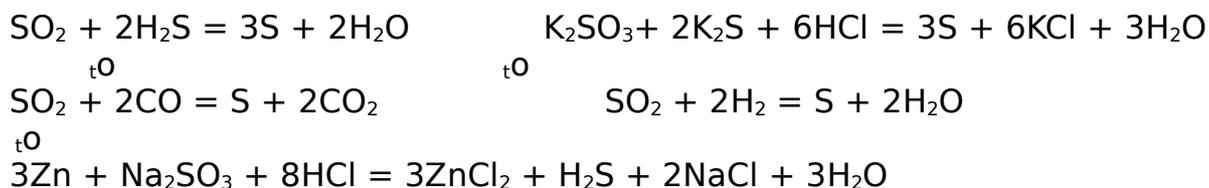
Сильные кислоты вытесняют сернистую кислоту из сульфитов, но она и сама вытесняет более слабые кислоты из их солей. Сульфиты подвержены гидролизу.



Восстановительные свойства диоксида серы и сульфитов Сернистый ангидрид и сульфиты относятся к сильным восстановителям и легко окисляются до серного ангидрида или сульфатов. Переход электронов происходит по схеме $\text{S}^{+4} - 2\text{e} = \text{S}^{+6}$.

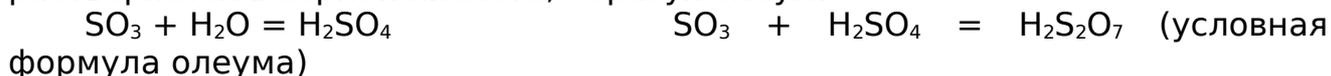


Окислительные свойства диоксида серы и сульфитов выражены слабо и только в реакциях с сильными восстановителями.

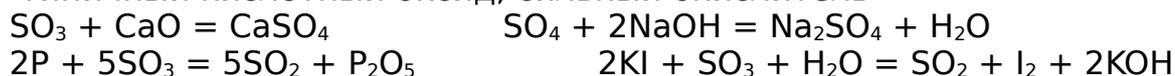


К. Оксид серы (VI)

Триоксид серы - SO_3 - бесцветная жидкость, ниже + 17° твердое вещество. Сильно поглощает воду превращаясь в серную кислоту. Хорошо растворяется в серной кислоте, образуя олеум.



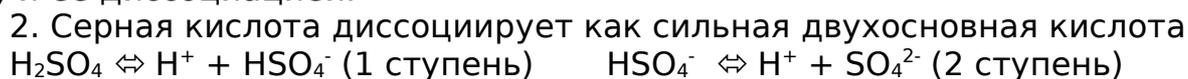
Типичный кислотный оксид, сильный окислитель



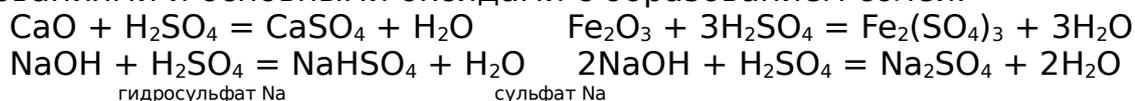
Л. Серная кислота - H_2SO_4

Тяжелая маслянистая жидкость, в воде растворяется в любых соотношениях. Массовая доля H_2SO_4 в концентрированной кислоте - 98,3%, а плотность 1,84 г/см³.

1. Растворение серной кислоты в воде сопровождается разогреванием раствора, что связано с образованием гидратов ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и т.д.) и ее диссоциацией.



3. Независимо от концентрации серная кислота взаимодействует с основаниями и основными оксидами с образованием солей.



4. Качественной реакцией на серную кислоту и сульфат-анион является образование нерастворимого белого осадка сульфата бария.



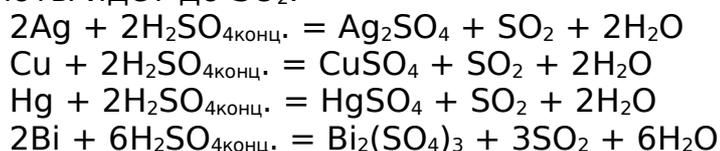
5. Разбавленная серная кислота - кислота-неокислитель. Активные металлы вытесняют из нее водород, а малоактивные не взаимодействуют с ней. Однако свинец не растворяется, поскольку на поверхности металла образуется прочный нерастворимый слой сульфата свинца.



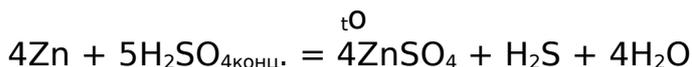
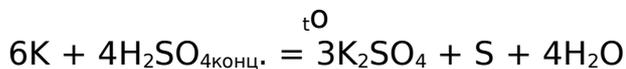
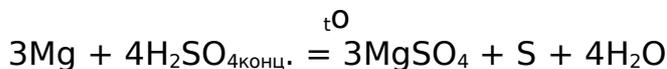
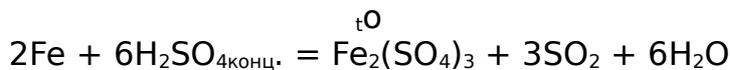
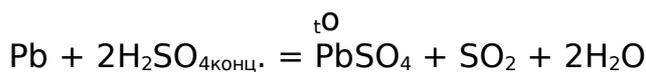
6. Концентрированная серная кислота (выше 25%) сильный окислитель, особенно при нагревании. Водород из нее не вытесняется, так как окислителем являются не ионы H^+ , а сера в степени окисления +6.

а) Холодная концентрированная H_2SO_4 пассивирует железо и алюминий (металлы покрываются прочной пленкой сульфатов). Поэтому серную кислоту можно перевозить в стальных и алюминиевых цистернах.

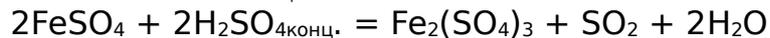
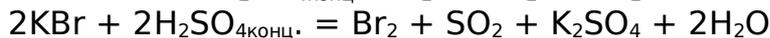
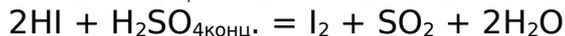
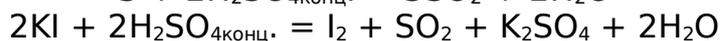
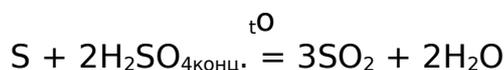
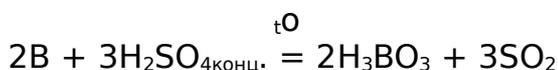
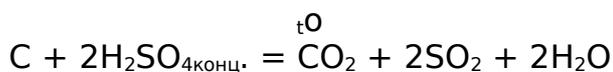
б) Холодная концентрированная H_2SO_4 окисляет только металлы, стоящие в электрохимическом ряду после водорода. Восстановление кислоты идет до SO_2 .



в) Горячая $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ окисляет практически все металлы, кроме Au и Pt. При этом восстановление серы идет не только до SO_2 , но и в случае активных металлов, до S или даже H_2S .



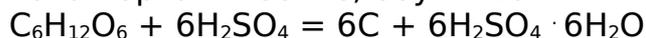
г) $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}}$ особенно при нагревании активно окисляет неметаллы и их соединения, соли металлов в низшей степени окисления.



Однако, конц. серная кислота не окисляет соли хлороводородной, азотной и фосфорной кислот, а только вытесняет эти кислоты из их солей.



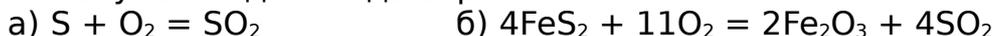
д) водотнимающие (дегидратационные) свойства серной кислоты. Концентрированная серная кислота жадно поглощает воду отнимает воду у многих веществ, включая органические, обугливая их.



Серная кислота используется для осушки газов (Cl_2 , Br_2 , CO , HCl , N_2O , SO_2 , CH_4), но не может быть использована для осушки HBr , HI , H_2S , NH_3 , спиртов, кетонов, которые взаимодействуют с ней.

Получение серной кислоты включает 3 стадии:

1. Получение диоксида серы.



2. Окисление диоксида серы в триоксид серы



3. Растворение SO_3 в серной кислоте (получение олеума)



Применение серной кислоты.

1. Получение фосфорных и азотных удобрений, пластмасс, искусственных волокон, красителей, лекарственных и взрывчатых веществ.
2. Пищевая, парфюмерная, текстильная, кожевенная промышленность.
3. Очистка нефтепродуктов

4. Аккумуляторы.

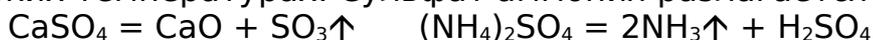
М. Соли серной кислоты - сульфаты

Большинство сульфатов растворимы в воде. Исключением являются сульфаты бария, стронция, и свинца.

1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - глауберова соль, производство стекла, соды
2. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - магнезия - слабительное
3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - железный и медный купоросы - борьба с вредителями сельскохозяйственных культур
4. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы - обработка кож.
5. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - гипс, при прокаливании превращается в алебастр по реакции

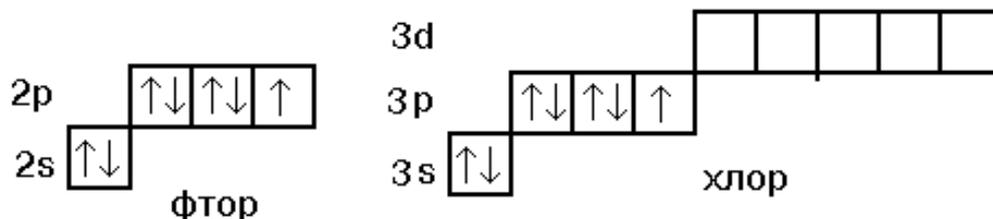


Сульфаты большинства металлов стойки к нагреванию и разлагаются при очень высоких температурах. Сульфат аммония разлагается легко.



ГАЛОГЕНЫ

Атомы галогенов имеют на последнем электронном уровне по 7 электронов - s^2p^5 . Для завершения оболочки им не хватает одного электрона. Особенностью атома фтора является отсутствие d-подуровня.



Фтор за счет неспаренного электрона способен образовывать одну связь (валентность равна 1). Типичная степень окисления -1. Положительных степеней окисления фтор не имеет. Валентные возможности хлора, брома, иода выше, чем у фтора, поскольку у них имеется незаполненный d-подуровень и при возбуждении электроны последовательно переходят на d-подуровень. Поэтому хлор, бром, иод могут образовывать одну, три, пять и семь связей. Типичными степенями окисления хлора, брома, иода, является -1, +1, +3, +5, +7.

1. Наиболее высока электроотрицательность у фтора 4,0, затем она падает в ряду Cl, Br, I (2.83, 2.7, 2.2).

2. Все галогены активные окислители. Их окислительная активность уменьшается в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Вследствии различий в электроотрицательности фтор вытесняет хлор, бром, иод из солей, хлор вытесняет бром и йод, а бром вытесняет йод.

3. В пределах группы меняются и физико-химические свойства галогенов. Фтор и хлор газы, бром - жидкость, иод - твердое вещество.

4. Растворы галогеноводородов в воде - кислоты. Степень диссоциации (сила кислот) возрастает в ряду $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Иодистоводородная кислота самая сильная (связь H-I наименее прочна и легко разрывается под действием молекул воды), а фтористоводородная кислота самая слабая, что связано с высокой прочностью связи фтора с водородом.

5. Восстановительные свойства отсутствуют у HF и увеличиваются в ряду $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$. Иодистоводородная кислота и ее соли сильные восстановители.

15.1. Распространение в природе

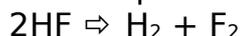
В свободном виде галогены встречаются только в вулканических газах. Минералы фтора: CaF_2 - флюорит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ - апатит.

Минералы хлора: NaCl - каменная соль (существует в виде минерала, много хлорида натрия растворено в воде). $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ - сильвинит; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналлит; $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - каинит.

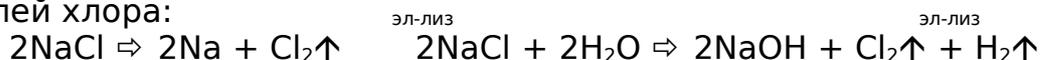
Минералы брома и иода: NaBr , NaI , KBr , KI - спутники солей хлора.

15.2. Получение галогенов

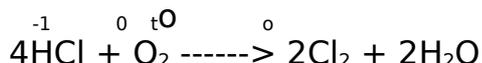
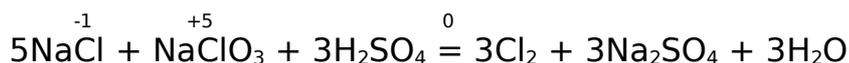
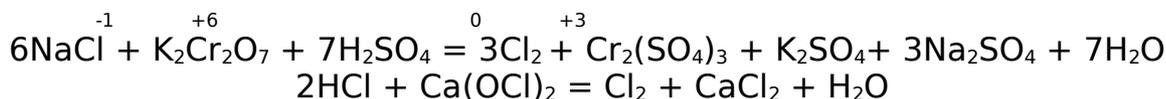
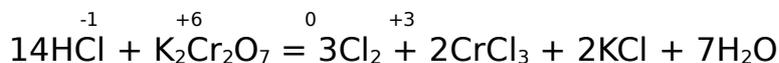
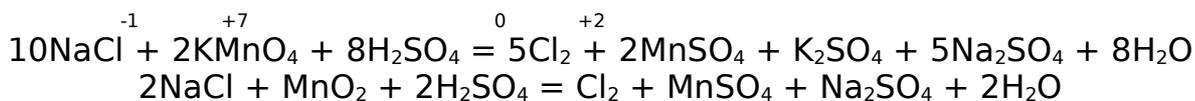
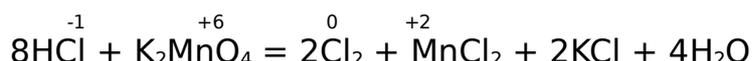
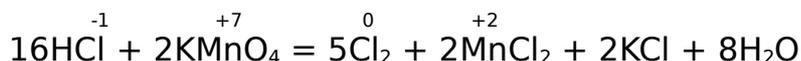
А) Фтор. Единственный путь - электролиз соединений фтора.



Б) Хлор. В промышленности - электролиз расплавов и растворов NaCl и других солей хлора:

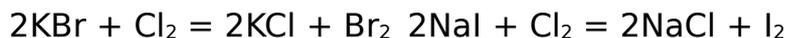


В лаборатории - окисление соляной кислоты и ее солей:

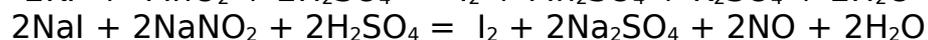
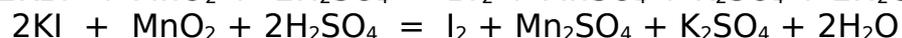
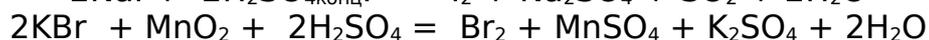
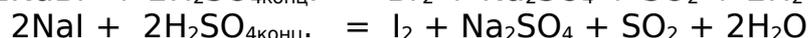


(катализатор CuCl_2)

В) Бром и иод - получают на холоду вытеснением из их солей хлором (во избежание окисления молекулярного брома и йода в броматы и иодаты).



В лаборатории получают по реакциям:



При аналитическом обнаружении молекулярного иода используют крахмальную воду - 0,1%-1% раствор крахмала в воде. Малейшие количества иода (I_2) при взаимодействии с молекулами крахмала образуют соединение, обладающее интенсивным синим цветом. При появлении синей окраски в крахмальной воде делают вывод о наличии молекул иода.

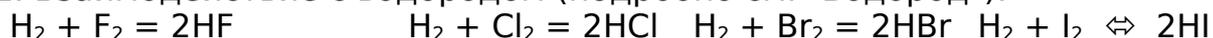
17.3. Физические и химические свойства галогенов

Молекулы галогенов двухатомны: F₂, Cl₂, Br₂, I₂. Молекулы галогенов достаточно прочны и распадаются на атомы при нагревании или освещении, облучении гамма-лучами. Многие реакции хлора и брома начинаются при освещении и протекают по цепному механизму и со взрывом. Фтор и хлор - газы желтозеленого цвета, бром - тяжелая жидкость бурого цвета. Иод - кристаллическое вещество с металлическим блеском.

Преобладающим свойством галогенов являются окислительные свойства. Фтор наиболее сильный окислитель из всех известных веществ, затем хлор, бром, иод. Начиная с хлора, галогены способны сами окисляться и в кислородных соединениях проявляют положительные степени окисления.

Галогены реагируют	Продукты реакции
с водородом	HF, HCl, HBr, HI
с кислородом	не взаимодействуют (лишь F ₂ ⇌ OF ₂)
с галогенами	межгалогенные соединения - ClF
с серой	
с углеродом	не взаимодействуют (лишь F ₂ - CF ₄)
с азотом	не взаимодействует (лишь F ₂ --> NF ₃)
с фосфором	PF
с водой	HCl, HClO, HBr, HBrO
с металлами	
с NaOH, KOH	OF
с конц. и разб. HNO ₃	
с HCl, HBr, HI	менее активные галогены вытесняются более активными
со сложными веществами - галогены	
с конц и разб. H ₂ SO ₄	

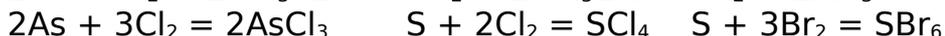
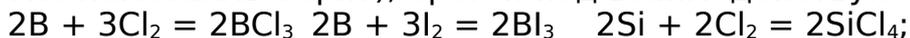
1. Взаимодействие с водородом (подробно см. "Водород"):



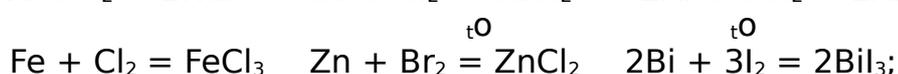
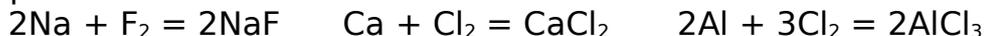
2. С кислородом, углеродом, азотом галогены непосредственно не взаимодействуют, только фтор дает соединения - OF₂, CF₄, NF₃



3. Взаимодействие с другими неметаллами. Фтор и хлор образует соединения с большинством неметаллов при комнатной температуре (многие неметаллы горят), бром и иод взаимодействуют при нагревании.

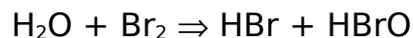
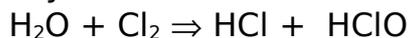


4. Взаимодействие с металлами. Большинство металлов (кроме благородных) непосредственно соединяются с фтором и хлором, а активные металлы даже горят в их атмосфере. Реакции с бромом и иодом требуют нагревания.

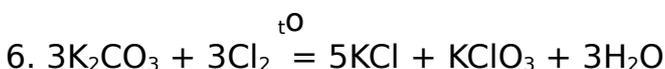
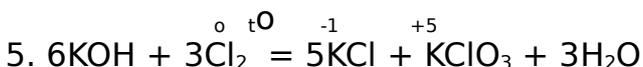
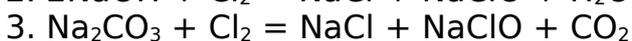
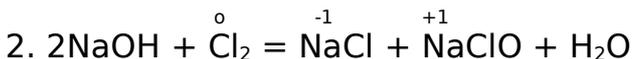
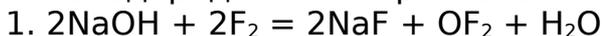


5. Растворение в воде: Фтор разлагает воду. Хлор и бром растворяются в воде до 0,7% и 3,6% (хлорная и бромная вода). Иод в воде почти не

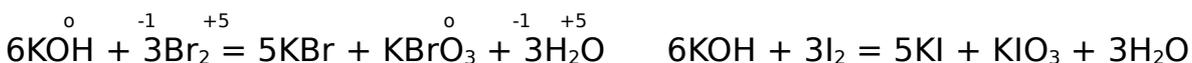
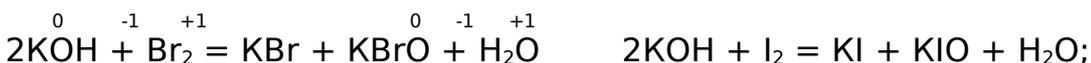
растворяется. Большая часть хлора и брома растворена физически, но часть молекул образует хлороводородную (бромоводородную) и хлорноватистую (бромноватистую) кислоты. Иод подобным образом не взаимодействует. 0 -1 +1 0 -1 +1



6. Растворение в растворах щелочей или карбонатов. Фтор разлагает щелочь с образованием фторокислорода. При растворении хлора в щелочах и растворах карбонатов на холоду образуются соли хлористоводородной и хлорноватистой кислот, а при нагревании - соли хлористоводородной и хлорноватой кислот.

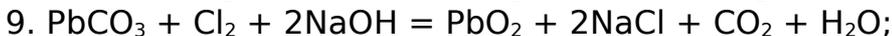
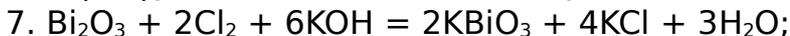
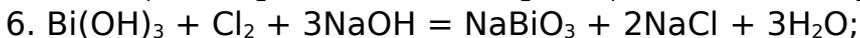
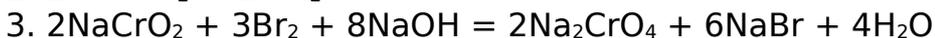
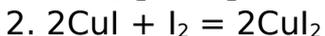


При растворении брома и иода в щелочах и карбонатах вначале образуется смесь бромидов и гипобромитов или иодидов и гипоиодитов, затем диспропорционирование идет глубже - до броматов и иодатов.

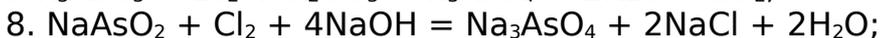
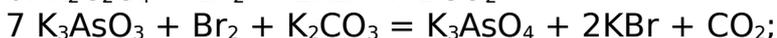
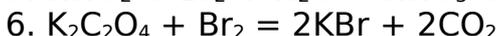
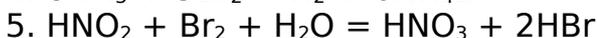
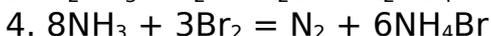
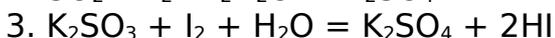
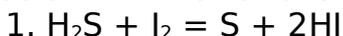


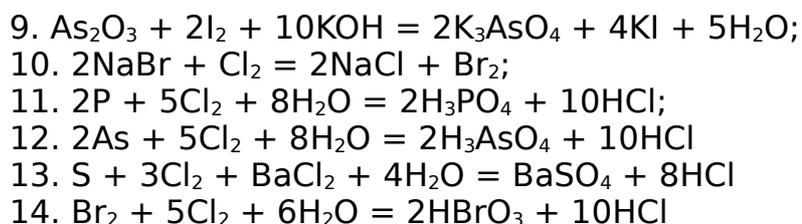
7. Реакции со сложными веществами (окислительные свойства галогенов).

А. Галогены окисляют соединения металлов в низшей степени окисления:

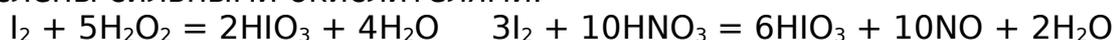


Б. Галогены окисляют неметаллы и их соединения в низшей и промежуточной степени окисления. Более активные галогены окисляют менее активные галогены и вытесняют их из солей.





8. Восстановительные свойства галогенов. Иод или бром могут быть окислены сильными окислителями.



9. Галогены замещают водород в алканах и присоединяются к алкенам.



15.4. Фтороводород

Газ с резким запахом, ядовит. Раствор HF в воде - слабая плавиковая кислота, что объясняется большой прочностью связи H-F и склонностью фтороводорода образовывать водородные связи.

Плавиковую кислоту получают действием серной кислоты на плавиковый шпат. Она взаимодействует с активными металлами и обладает другими свойствами кислоты-неокислителя. Особенностью плавиковой кислоты является взаимодействие с кремнеземом, поэтому она растворяет стекло.



15.5. Хлороводород. Соляная кислота

А. Физические свойства

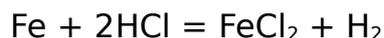
Бесцветный газ с резким запахом, на воздухе дымит, образуя с парами воды мельчайшие капли соляной кислоты. Связь H-Cl полярная ковалентная. В сухом виде HCl не имеет кислотных свойств, не проводит электрический ток, не взаимодействует с металлами и сухим аммиаком, сжиженный хлороводород не изменяют цвет индикаторов. Кислотные свойства появляются только в присутствии воды (хотя бы в виде паров). Водный раствор хлороводорода называется соляной кислотой. Максимальная концентрация соляной кислоты - 42%. Продажная концентрированная соляная кислота - 36,5% с плотностью 1,19 г/см³.

Б. Химические свойства

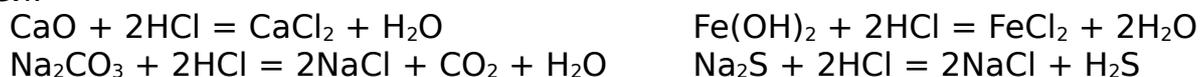
1. Диссоциирует как сильная одноосновная кислота ($\alpha = 92,6\%$).



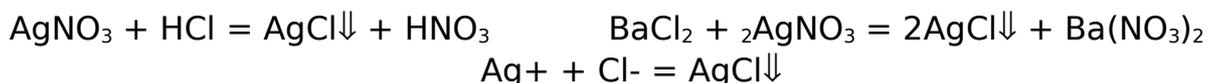
2. Кислота-неокислитель. Активные металлы вытесняют из соляной кислоты водород (окислитель ионы водорода), а малоактивные металлы с ней не взаимодействуют.



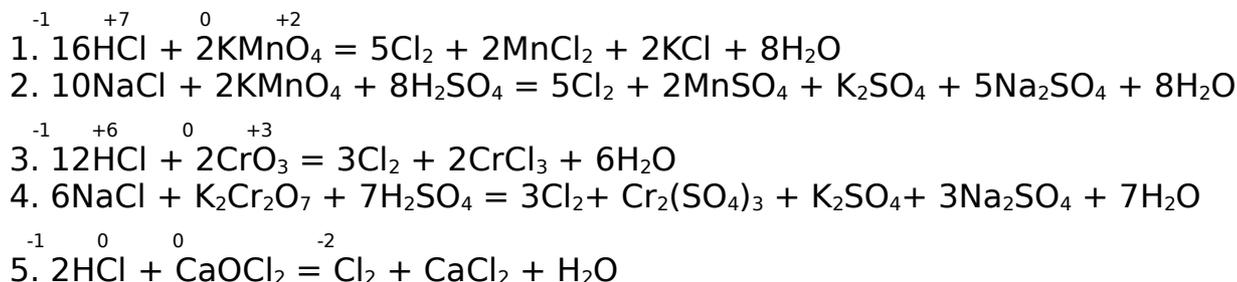
3. Взаимодействует с основными оксидами и основаниями с образованием солей, как сильная кислота вытесняет слабые кислоты из их солей.



4. С растворимыми солями серебра образует нерастворимый осадок хлорида серебра. Это качественная реакция на соляную кислоту и хлориданион.



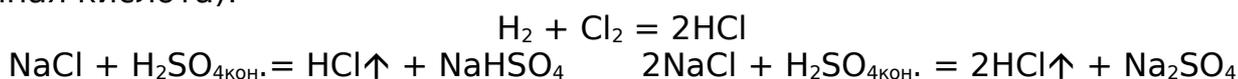
5. Соляная кислота имеет небольшие восстановительные свойства и сильные окислители способны окислить хлорид-анион до молекулярного хлора (см. реакции получения хлора). Концентрированная серная кислота не окисляет соляную кислоту и хлориды, а азотная кислота превращает ее в хлористый нитрозил (NOCl).



В. Получение хлороводорода

1. Основным промышленным способом является синтез из хлора и водорода. Смесь газов сжигают в контактной печи, а образовавшийся хлороводород улавливают водой.

2. Сульфатный способ основан на вытеснении хлороводорода из каменной соли концентрированной серной кислотой (отсюда и название соляная кислота).



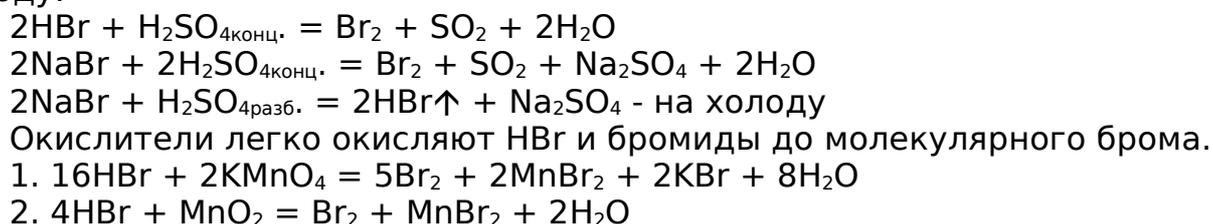
Г. Хлориды

Большинство хлоридов, за исключением AgCl, PbCl₂, CuCl₂, Hg₂Cl₂ хорошо растворимы в воде. Хлорид натрия - применяется как сырье для получения соды, гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, в пищевой промышленности. Хлорид калия - калийное удобрение. Хлорид цинка - пропитка древесины для предотвращения гниения. Хлорид бария - борьба с вредителями сахарной свеклы. Хлорид кальция - осушка газов, лекарство. Хлорид алюминия - катализатор. Хлорид ртути (сулема) - HgCl₂ - антисептик.

15.6 Бромоводород

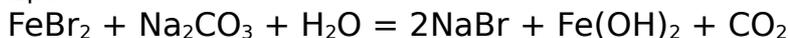
Газ по свойствам близкий к хлороводороду. Раствор в воде - бромоводородная кислота - более сильная, чем соляная кислота (α = 93,5%). Имеет свойства кислоты-неокислителя. Взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, с основными оксидами и основаниями с образованием солей. Бромид серебра нерастворим.

Более сильный восстановитель чем соляная кислота. Если из хлоридов концентрированная серная кислота только вытесняет хлороводород, то бромиды, как и саму кислоту, она окисляет. Если хотят получить бромоводородную кислоту, то действуют разбавленной серной кислотой на холоду.



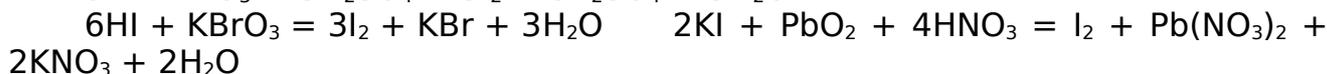
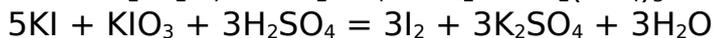
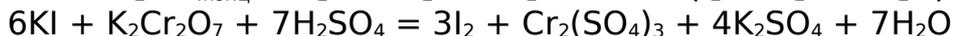
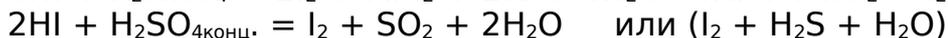
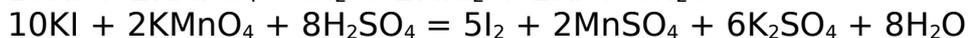
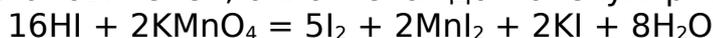
3. $2\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $14\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 3\text{Br}_2 + 2\text{CrBr}_3 + 2\text{KBr} + 7\text{H}_2\text{O}$
5. $5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
6. $2\text{KBr} + \text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{Br}_2 + \text{PbCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$

Бромиды используют в фотографии и медицине. Их получают по реакциям:



15.7. Иодоводород

Газ по свойствам близкий к хлороводороду и бромоводороду. Раствор его в воде - иодоводородная кислота - более сильная, чем HCl или HBr ($\alpha = 95\%$). Имеет свойства кислоты-неокислителя. Взаимодействует с активными металлами с выделением водорода, с основными оксидами и основаниями с образованием солей. Один из самых сильных восстановителей, окисляется до молекулярного иода.



15.8. Оксиды галогенов

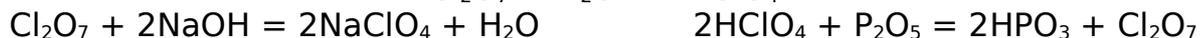
Монооксид дихлора - Cl_2O - желто-красный газ, ангидрид хлорноватистой кислоты. $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$ $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

Получают по реакции: $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$

Диоксид хлора - ClO_2 - газ желто-зеленого цвета, ангидрид хлористой и хлорноватой кислот.



Гептаоксид дихлора - Cl_2O_7 . Наиболее устойчивый оксид хлора. Ангидрид хлорной кислоты. Образуется при дегидратации хлорной кислоты.



Оксиды брома и иода

Br_2O , BrO_2 - по свойствам напоминают соответствующие оксиды хлора. Наиболее изучен I_2O_5 - ангидрид иодноватой кислоты.

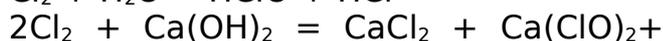
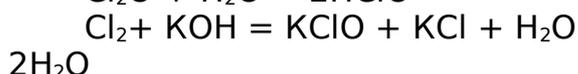
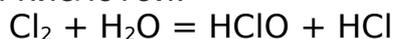


15.9. Общая характеристика гидроксидов (кислот) галогенов

Формула, степень окисления	Название кислот	Название солей	Агрегатное состояние	Кислотные свойства	Окислительные свойства
HClO (+1)	хлорноватистая	гипохлориты	существует в растворах	слабые	очень сильные
HBrO (+1)	бромноватистая	гипобромиты	"-	слабые	сильные
HIО (+1)	иодноватистая	гипоиодиты	"-	слабые	средние
HClO ₂ (+3)	хлористая	хлориты	"-	средние	очень сильные
HClO ₃ (+5)	хлорноватая	хлораты	"-	сильные	очень сильные
HBrO ₃ (+5)	бромноватая	броматы	"-	сильные	очень сильные
HIО ₃ (+5)	иодноватая	иодаты	кристаллы	средние	сильные
HClO ₄ (+7)	хлорная	перхлораты	бесцветная жидкость	очень сильные	слабые
HIО ₄ (+7)	иодная	периодаты	кристаллы	слабые	слабые

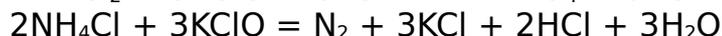
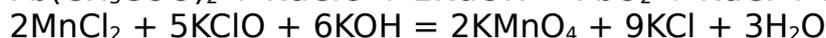
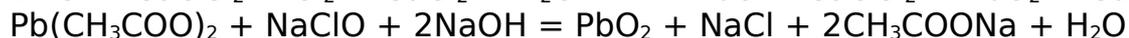
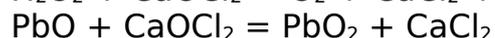
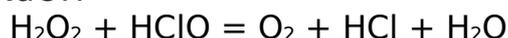
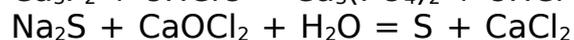
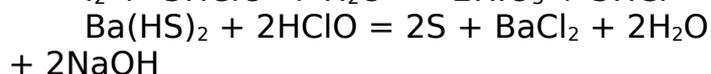
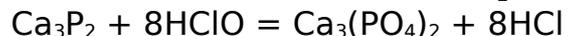
А. Хлорноватистая кислота HClO

Получают растворением Cl₂O или хлора в воде, а ее соли - гипохлориты - растворением хлора в растворах щелочей или карбонатов. Только небольшая часть растворившегося хлора образует хлорноватистую кислоту, поэтому она является слабой кислотой.



Хлорная известь

Хлорная известь имеет простейшую формулу CaOCl₂ или Ca(OCl)Cl. Ее можно рассматривать также как смешанную соль. HClO и гипохлориты имеют сильные окислительные свойства. Переход электронов чаще всего осуществляется по схеме: Cl⁺¹ + 2e = Cl⁻¹, реже по схеме: 2Cl⁺¹ + 2e = Cl₂⁰



Б. Бромноватистая и иодноватистая кислоты

HBrO, HIО и их соли гипобромиты и гипоиодиты по свойствам и способам получения напоминают хлорноватистую кислоту и гипохлориты. Их окислительные свойства несколько меньше.

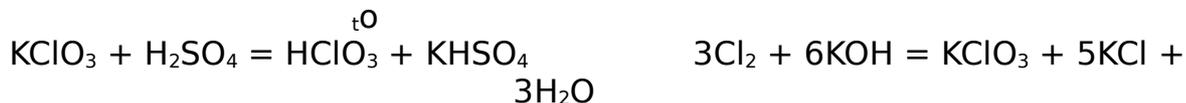
В. Хлористая кислота

Эта кислота и ее соли - хлориты проявляют окислительные свойства, Бром и иод подобных кислот не образуют. HClO_2 - крайне нестойкая кислота и дисмутирует:

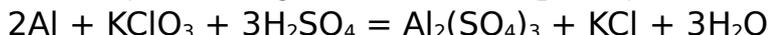
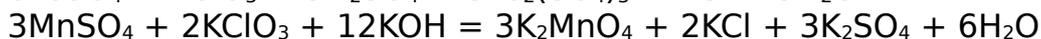
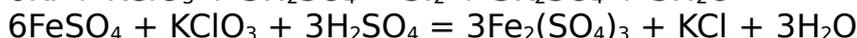
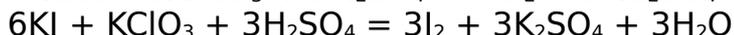
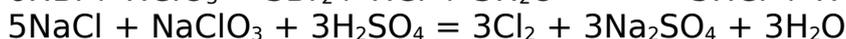
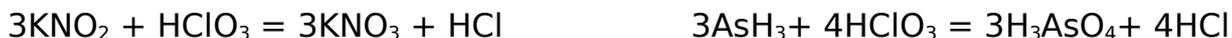
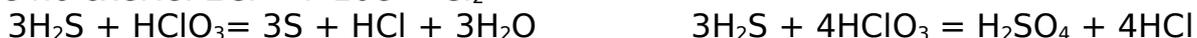


Г. Хлорноватая кислота

HClO_3 - сильная кислота (степень диссоциации более 90%), существует только в водных растворах. Проявляет обычные свойства кислот. Получают вытеснением из солей (хлоратов) серной кислотой, а хлораты в свою очередь получают растворением хлора в нагретых растворах щелочей:



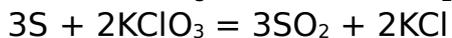
Хлорноватая кислота и хлораты имеют сильные окислительные свойства. Чаще всего переход электронов идет по схеме: $\text{Cl}^{+5} + 6e = \text{Cl}^{-1}$, реже по схеме: $2\text{Cl}^{+5} + 10e = \text{Cl}_2^0$



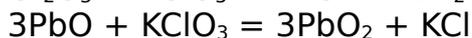
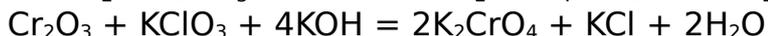
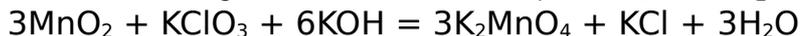
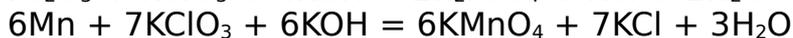
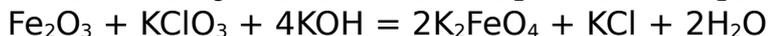
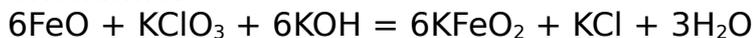
Хлораты являются составной частью окислительных щелочных смесей ($\text{KClO}_3 + \text{KOH}$ или $\text{KClO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Это обусловлено термической нестойкостью хлоратов, которые при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Параллельно при нагревании образуются и перхлораты.



Присутствие бертолетовой соли (KClO_3) в смеси с горючими веществами обеспечивает мгновенное их поджигание, как, например, в спичках.



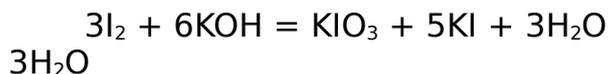
Спекание:



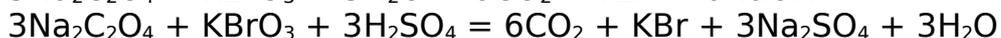
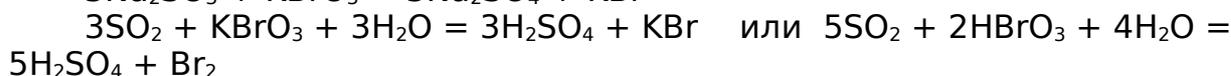
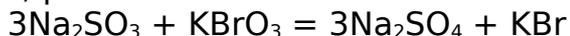
Д. Бромноватая и иодноватая кислоты

HBrO_3 и HIO_3 - по свойствам напоминают HClO_3 . Их получают окислением галогенов. Броматы и иодаты получают растворением галогенов в щелочах:

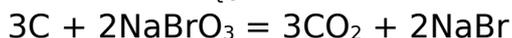




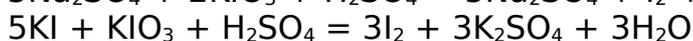
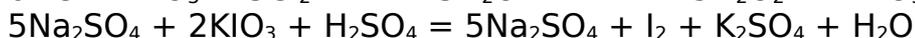
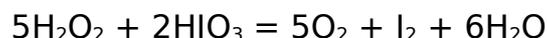
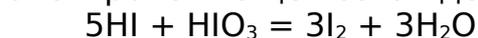
Броматы и бромноватая кислота, обладают окислительными свойствами. Переход электронов чаще осуществляется по схеме: $\text{Br}^{+5} + 6\text{e} = \text{Br}^{-1}$, реже по схеме: $2\text{Br}^{+5} + 10\text{e} = \text{Br}_2^0$



t^0

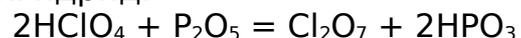
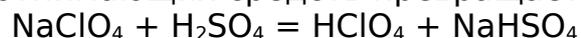


Иодаты и иодноватая кислота сильные окислители. Переход электронов чаще всего идет по схеме: $2\text{I}^{+5} + 10\text{e} = \text{I}_2^0$

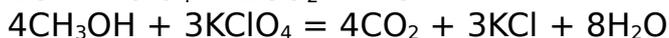
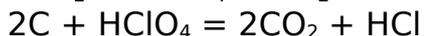
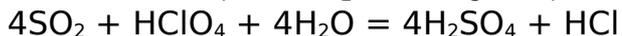
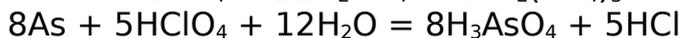
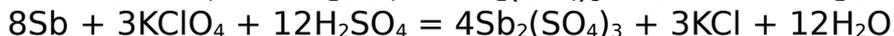
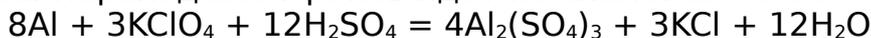


Е. Хлорная кислота

Наиболее устойчивая из кислородных кислот хлора, существует в чистом виде. Самая сильная из всех известных кислот и диссоциирует полностью. Получают вытеснением из солей (перхлоратов). Под влиянием водоотнимающих средств превращается в ангидрид:



Окислительные свойства слабее, чем у других кислородных кислот хлора. Переход электронов идет по схеме: $\text{Cl}^{+7} + 8\text{e} = \text{Cl}^{-1}$



Ж. Бромная и иодная кислоты

HBrO_4 недавно получена, мало изучена. HIO_4 и ее соли (периодаты) хорошо известны, используются как окислители. Существует в виде гидрата $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который можно расценивать как 5-основную кислоту - H_5IO_6 .