**1. Водород — первый элемент периодической системы элементов**. Широко распространён в природе. Катион (и ядро) самого распространённого изотопа водорода 1H — протон. Свойства ядра 1H позволяют широко использовать ЯМР-спектроскопию в анализе органических веществ. Три изотопа водорода имеют собственные названия: 1H — протий (Н), 2H — дейтерий (D) и 3H — тритий (радиоактивен) (T). Простое вещество водород — H2 — лёгкий бесцветный газ. В смеси с воздухом или кислородом горюч и взрывоопасен. Нетоксичен. Растворим в этаноле и ряде металлов: железе, никеле, палладии, платине.

Получение. В промышленности:

1.Электролиз водных растворов солей:

2NaCl + 2H2O = H2^ + 2NaOH + Cl2

2.Пропускание паров воды над раскаленным коксом при температуре около 1000°C:

H2O + C =H2^ + CO^

3. Из природного газа.

Конверсия с водяным паром:

CH4 + H2O =CO^ + 3H2^ (1000 °C)

Каталитическое окисление кислородом:

2CH4 + O2 = 2CO^ + 4H2^

4. Крекинг и риформинг углеводородов в процессе переработки нефти

В лаборатории

1. Действие разбавленных кислот на металлы. Для проведения такой реакции чаще всего используют цинк и разбавленную соляную кислоту:

Zn + 2HCl =ZnCl2 + H2^

2.Взаимодействие кальция с водой:

Ca + 2H2O = Ca(OH)2 + H2^

3.Гидролиз гидридов:

NaH + H2O =NaOH + H2^

4.Действие щелочей на цинк или алюминий:

2Al + 2NaOH + 6H2O = 2Na[Al(OH)4] + 3H2^

Zn + 2KOH + 2H2O =K2[Zn(OH)4] + H2^

5.С помощью электролиза. При электролизе водных растворов щелочей или кислот на катоде происходит выделение водорода, например:

2H3O+ + 2e- = H2^ + 2H2OМолекулы водорода Н2 довольно прочны, и для того, чтобы водород мог вступить в реакцию, должна быть затрачена большая энергия:

Н2 = 2Н - 432 кДж

Поэтому при обычных температурах водород реагирует только с очень активными металлами, например с кальцием, образуя гидрид кальция:

Ca + Н2 = СаН2

и с единственным неметаллом — фтором, образуя фтороводород:

F2 + H2 = 2HF

С большинством же металлов и неметаллов водород реагирует при повышенной температуре или при другом воздействии, например при освещении:

О2 + 2Н2 = 2Н2О

Он может «отнимать» кислород от некоторых оксидов, например:

CuO + Н2 = Cu + Н2O

Записанное уравнение отражает восстановительные свойства водорода.

N2 + 3H2 > 2NH3

С галогенами образует галогеноводороды:

F2 + H2 > 2HF, реакция протекает со взрывом в темноте и при любой температуре,

Cl2 + H2 > 2HCl, реакция протекает со взрывом, только на свету.

С сажей взаимодействует при сильном нагревании:

C + 2H2 > CH4

При взаимодействии с активными металлами водород образует гидриды:

2Na + H2 > 2NaH

Ca + H2 > CaH2

Mg + H2 > MgH2

Гидриды — солеобразные, твёрдые вещества, легко гидролизуются:

CaH2 + 2H2O > Ca(OH)2 + 2H2^Оксиды восстанавливаются до металлов:

CuO + H2 > Cu + H2O

Fe2O3 + 3H2 > 2Fe + 3H2O

WO3 + 3H2 > W + 3H2O

Использование:

При производстве аммиака, метанола, мыла и пластмасс

При производстве маргарина из жидких растительных масел

Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E949 (упаковочный газ)

Водород очень лёгок и в воздухе всегда поднимается вверх. Когда-то дирижабли и воздушные шары наполняли водородом. Но в 30-х гг. XX в. Произошло несколько катастроф, когда дирижабли взрывались и сгорали. В наше время дирижабли наполняют гелием, несмотря на его существенно более высокую стоимость.

Водород используют в качестве ракетного топлива.

**2. Галогены - рождающие соли.**

На валентных орбиталях - 7 электронов ns2np5. Являются сильными окислителями, присоединяя ион - образуют отрицательно заряженные галогениды. Хлор бром йод астат имеют степени гокисления +1 +3 +5 +7, фтор - с самой высокой электроотричательностью, не имеет + СО. F->at радиусы атома возрастают, уменьшается: энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность - неметалл свойства - ослабевают. Образуют двухатомные молекула Г2. в ряду F2-Cl2-Br2-I2 прочность связи убывает из за снижения плотности перекрывания валентных орбиталей с ростом гланого кв. числа. В этом же ряду увеличивается ван-дер-ваальсово взаимодействие (рост темп плавления) и снижается окислительная активность

Физические

Фтор - бледно-зеленый газ, температура плавления -219оС, кипения -188оС, в воде растворен быть не может, так как интенсивно с ней взаимодействует. Хлор - желто-зеленый газ, температура плавления -101оС, кипения -34оС, легко сжижается при 20оС и давлении 6 атм (0,6 Мпа), растворимость в воде при 20оС - 2,5 л в 1 л воды. Раствор хлора в воде практически бесцветен и называется хлорной водой. Бром - красно-бурая жидкость, температура плавления -70оС, кипения +59оС, растворимость в воде при 20оС равна 0,02 г в 100 г воды. Раствор брома в воде - бромная вода - бурого цвета. Иод - черно-фиолетовые с металлическим блеском кристаллы, плавятся при +113,6оС, температура кипения жидкого иода +185,5оС. Кристаллический иод легко возгоняется (сублимируется) - переходит из твердого в газообразное состояние. Растворимость в воде при 20оС равна 0,02 г в 100 г воды. Образующийся раствор светло-желтого цвета называется иодной водой. Значительно лучше, чем в воде, иод и бром растворяются в органических растворителях: четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле. Т. кипения/плавления с ряду F2-Cl2-Br2-I2 - -219/-188, -101/-34, -7/60, 113/185

Хим. свойства

- образуют кислородные соединения - оксиды и оксокислоты

- растворимы в спиртах бензоле простых эфирах

- в водном растворе все кроме фтора диспропорционируют, равновесие смещается влево

- фтор окисляет воду

- образую галлогениды с металлами

- убывание окислительной активности: Н2 + Г2 =2НГ (фтор в темноте, хлор на свету, бром ещё и при нагреве, а йод - ещё и обратима)

- вытесняют из солец более слабые Г - хлор вытесняет бромиды и йодиды (Cl2 + 2KBr=Br2+2KCl)

Различная окисл. способность влияет на живые организмы - хлор и бром - отравляющие. а йод - антисептик

Применение:

Хлор - поливинилхлорид, хлорбензол и т.д. для отбеливания тканей, очищения воды, дезинфекции, а произвоные (KClO3) являются компонентами ракетного топлива. Бром - как краситель и лекарственный препарат. Иод - получение металлов высокой степени чистоты, как катализатор в орг синтезе, как антисептик и лекарство

Получение:

В природе эти элементы встречаются в основном в виде галогенидов (за исключением иода, который также встречается в виде иодата натрия или калия в месторождениях нитратов щелочных металлов). Поскольку многие хлориды, бромиды и иодиды растворимы в воде, то эти анионы присутствуют в океане и природных рассолах. Основным источником фтора является фторид кальция, который очень малорастворим и находится в осадочных породах (как флюорит CaF2). В промышленности хлор в основном получают электролизом водного раствора хлорида натрия в специальных электролизёрах. Основным способом получения простых веществ является окисление галогенидов Бром получают химическим окислением бромид-иона, находящегося в морской воде. Подобный процесс используется и для получения иода из природных рассолов, богатых I-. В качестве окислителя в обоих случаях используют хлор, обладающий более сильными окислительными свойствами, а образующиеся Br2 и I2 удаляются из раствора потоком воздуха. В природе встречаются следующие стабильные изотопы галогенов: фтора - 19F, хлора - 35Cl и 37Cl, брома - 79Br и 81Br, иода - 127I. Галогены в природе находятся только в виде соединений, причем в состав этих соединений галогены входят (за редчайшим исключением) только в степени окисления -1. Практическое значение имеют минералы фтора: CaF2 - плавиковый шпат, Na2AlF6 - криолит, Ca5F(PO4)3 - фторапатит и минералы хлора: NaCl - каменная соль (это же вещество - главный компонент, обуславливающий соленость морской воды), KСl - сильвин, MgCl2\*KCl\*6H2O - карналлит, KCl\*NaCl - сильвинит. Бром в виде солей содержится в морской воде, в воде некоторых озер и в подземных рассолах. Соединения иода содержатся в морской воде, накапливаются в некоторых водрослях. Существуют незначительные залежи солей иода - KIO3 и KIO4 - В Чили и Боливии.

**3. Растворимость**. Галогены обладают некоторой растворимостью в воде, однако, как и следовало ожидать, из-за ковалентного характера связи XX и малого заряда растворимость их невелика. Фтор настолько активен, что оттягивает электронную пару от кислорода воды, при этом выделяется свободный O2 и образуются OF2 и HF. Хлор менее активен, но в реакции с водой получается некоторое количество HOCl и HCl. Гидраты хлора (например, Cl2\*8H2O) могут быть выделены из раствора при охлаждении. Иод проявляет необычные свойства при растворении в различных растворителях. При растворении небольших количеств иода в воде, спиртах, кетонах и других кислородсодержащих растворителях образуется раствор коричневого цвета (1%-ный раствор I2 в спирте обычный медицинский антисептик). Молекулы галогенов неполярны, галогены хорошо растворяются в спиртах, бензоле, простых эфирах. Фтор: в воде растворен быть не может, так как интенсивно с ней взаимодействует.

Хлор: растворимость в воде при 20оС - 2,5 л в 1 л воды. Раствор хлора в воде практически бесцветен и называется хлорной водой.

Бром: растворимость в воде при 20оС равна 0,02 г в 100 г воды. Раствор брома в воде - бромная вода - бурого цвета.

Иод: Растворимость в воде при 20оС равна 0,02 г в 100 г воды. Образующийся раствор светло-желтого цвета называется иодной водой. Значительно лучше, чем в воде, иод и бром растворяются в органических растворителях: четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле. Взаимодействие галогенов с водой - сложный процесс, включающий растворение, образование сольватов и диспропорционирование.

Фтор в отличие от других галогенов воду окисляет:

2H2O + 2F2 = 4HF + O2.

Однако при насыщении льда фтором при -400С образуется соединение HFO. Можно отметить два типа взаимодействия молекул воды с молекулами галогенов. К первому относится процесс образования клатратов, например, 8Cl2. 46H2O при замораживании растворов. Молекулы галогена в клатратах занимают свободные полости в каркасе из молекул H2O, связанных между собой водородными связями. Ко второму типу можно отнести гетеролитическое расщепление и окислительно-восстановительное диспропорционированиесостав продуктов взаимодействия в системе Cl2+H2O: растворенный в воде хлор (он преобладает), HCl, HClO, HClO3. При насыщении хлором холодной воды (0-20оС) часть молекул Cl2 диспропорционирует:

Cl2 + H2O = HCl + HClO,

при этом кислотность раствора постепенно увеличивается. Бром и иод взаимодействуют с водой аналогично хлору.

**4. Молекулы HХ полярны.** Полярность количественно характеризуется величиной дипольного момента. Дипольные моменты убывают в ряду HF-HI. С точки зрения МО ЛКАО полярность определяется различием энергий взаимодействующих 1s-атомной орбитали водорода и ns-, np-орбиталей атома галогена. Как отмечалось, в ряду F-Cl-Br-I эта разница, а также степень локализации электронов на атомах галогена и полярность молекул НХ уменьшаются. В стандартных условиях галогеноводороды - газы. С ростом массы и размеров молекул усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления (Тпл) и кипения (Ткип). Однако для HF величины Тпл и Ткип, полученные экстраполяцией в ряду однотипных соединений HF-HCl-HBr-HI, оказываются существенно ниже, чем экспериментальные (табл.4). Аномально высокие температуры плавления и кипения объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами HF. Твердый HF состоит из зигзагообразных полимерных цепей. В жидком и газообразном HF вплоть до 60оС присутствуют полимеры от (HF)2 до (HF)6. Для HCl, HBr, HI образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена. Растворимость в воде. Благодаря высокой полярности газообразные НХ хорошо растворимы в воде \* ) , например, в 1 объеме воды при 0оС растворяется 507 объемов HCl или 612 объемов HBr. При охлаждении из водных растворов выделены кристаллические гидраты HF. H2O, HCl. 2H2O и т.д., которые построены из соответствующих галогенидов оксония. В водных растворах НХ устанавливается протолитическое равновесие

HX + HOH = + H3O+ (X = F, Cl, Br, I), (1),

то есть эти растворы являются кислотами.

Водные растворы HCl, HBr и HI ведут себя как сильные кислоты. В разбавленных водных растворах HF является слабой кислотой (рКа = 3.2), что связано с высокой энергией связи H-F по сравнению с энергией связи H-О в молекуле воды. Однако при повышении концентрации HF выше 1 М сила кислоты увеличивается. Особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является способность разъедать стекло.

Восстановительные свойства галогеноводородов. С увеличением размера и уменьшением энергии ионизации атома галогена восстановительная способность в ряду HF-HCl-HBr-HI увеличивается (табл.5). Например, плавиковая HF и соляная HCl кислоты с концентрированной серной кислотой не взаимодействуют, а HBr и HI ею окисляются:

2HBr + H2SO4(конц) = Br2 + SO2 + 2H2O

8HI + H2SO4(конц) = 4I2 + H2S + 4H2O.

Сжигание хлора с водородом является основным промышленным способом получения HCl. Бром и иод реагируют с водородом более спокойно, однако выход невелик, поскольку равновесие Н2 + Х2 = 2НХ (Х = Br, I) смещено влево. Газообразные НХ выделяются при действии нелетучих сильных кислот на твердые ионные галогениды металлов : (на практике пользуются 70-85%-ным р-ром серной к-ты, т.к. реакция идет на поверхности кристаллов соли. Если брать конц. к-ту, осаждается NaHSO4. При использовании разб серной к-ты значительная часть HCl остается в р-ре. Выделяющийся HCL сушат над конц. серной к-той. Оксид фосфора для этого непригоден так как взаимодействует с HCL: P4O10 + 12HCL = 4POCL3 + 6H2O

CaF2 + H2SO4(конц) = CaSO4 + 2HF

NaCl + H2SO4(конц) = NaHSO4 + HCl

Большинство галогенидов неметаллов относятся к соединениям с ковалентной связью и гидролизуются с выделением соответствующего галогеноводорода, например,

SiCl4 + 4H2O = SiO2. 2H2O + 4HCl

Галогеноводороды образуются также при галогенировании органических соединений, например:

RH +Cl2 = RCl + HCl

Соляную кислоту получают растворением газообразного хлороводорода в воде. Хлороводород получают сжиганием водорода в хлоре. В лабораторных условиях используется разработанный ещё алхимиками способ, заключающийся в действии крепкой серной кислоты на поваренную соль:

NaCl + H2SO4(конц.) (150 °C) > NaHSO4 + HCl^

При температуре выше 550 °C и избытке поваренной соли возможно взаимодействие:

NaCl + NaHSO4 (>550 °C) = Na2SO4 + HCl^

Хлороводород прекрасно растворим в воде. Так, при 0 °C 1 объём воды может поглотить 507 объёмов HCl, что соответствует концентрации кислоты 45 %. Однако при комнатной температуре растворимость HCl ниже, поэтому на практике обычно используют 36-процентную соляную кислоту.

Промышленность.

Применяют в гидрометаллургии и гальванопластике (травление, декапирование), для очистки поверхности металлов при паянии и лужении, для получения хлоридов цинка, марганца, железа и др. металлов. В смеси с ПАВ используется для очистки керамических и металлических изделий (тут необходима ингибированная кислота) от загрязнений и дезинфекции. В пищевой промышленности зарегистрирована в качестве регулятора кислотности, пищевой добавки E507. Применяется для изготовления зельтерской (содовой) воды.

 Медицина

Составная часть желудочного сока; разведенную соляную кислоту ранее назначали внутрь главным образом при заболеваниях, связанных с недостаточной кислотностью желудочного сока.

 **5. Гипогалогенитные кислотыHXO** известны лишь в разбавленных водных растворах. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути:

2X2 + 2HgO + H2O = HgO. HgХ2+2HOX.

Гипогалогенитные кислоты являются слабыми. Растворы гипогалогенитов имеют сильно щелочную реакцию, а пропускание через них СО2 приводит к образованию кислоты, например,

NaClO + H2O + CO2 = NaHCO3 + HClO.

Высокую окислительную способность гипохлоритов иллюстрируют следующие реакции:

NaСlO +2NaI + H2O = NaCl + I2 + 2NaOH

2NaClO + MnCl2 + 4NaOH = Na2MnO4 + 4NaCl + 2H2O.

Из оксокислот HXO2 известны лишь хлористая кислота HClO2. Она не образуется при диспропорционировании HClO. Водные растворы HClO2 получают обработкой Вa(ClO2)2 серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка BaSO4 :

Ba(ClO2)2 + H2SO4 = BaSO4 + 2HClO2.

HClO2 является кислотой средней силы: рКа = 2.0 (табл.7). Хлориты используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением ClO2 в щелочной среде:

2СlO2 + Ba(OH)2 + H2O2 = Ba(ClO2)2 + 2H2O + O2

2СlO2 + PbO + 2NaOH = PbO2 + 2NaClO2 + H2O.

Оксокислоты HXO3 более устойчивы, чем HXO (см. реакции 1, 3-5, 7). Хлорноватая HClO3 кислота получены в растворах с концентрацией ниже 30%. Растворы HClO3 получают действием разбавленной H2SO4 на растворы cоответствующих солей, например,

Ba(ClO3)2 + H2SO4 = 2HClO3 + BaSO4 .

При концентрации растворов выше 30% кислоты HBrO3 и HClO3 разлагаются со взрывом. Водные растворы HXO3 являются сильными кислотами, соли более устойчивы к нагреванию, чем соответствующие кислоты. В частности, некоторые из иодатов встречаются в природе в виде минералов, например, лаутарит NaIO3. При нагревании твердого КСIO3 до 500оС возможно диспропорционирование 4KClO3 3KClO4 +KCl,

Хлорная кислота (Тпл.= -102оС, Ткип.= 90оС) получена в индивидуальном состоянии нагреванием твердой соли КClO4 с концентрированной H2SO4 с последующей отгонкой при пониженном давлении:

КClO4 ,тв.+ H2SO4,конц HClO4 + KHSO4

HClO4 легко взрывается при контакте с органическими веществами. Хлорная кислота - одна из сильных кислот. Бесцветная концентрированная HClO4 даже при комнатной температуре синтеза темнеет из-за образования оксидов хлора с более низкими степенями окисления. Устойчивость солей выше, чем соответствующих оксокислот HXO4. Кристаллы солей, например, KClO4, построены из ионов K+ и ClО, электростатическое взаимодействие которых увеличивает энергию кристаллической решетки и повышает стабильность.

 **6. Гипогалогенитные кислоты HXO** известны лишь в разбавленных водных растворах. Их получают взаимодействием галогена с суспензией оксида ртути:

2X2 + 2HgO + H2O = HgO. HgХ2+2HOX.

Следует отметить особенность соединения HOF. Оно образуется при пропускании фтора над льдом при -400С и конденсацией образующегося газа при температуре ниже 0оС.

F2,газ + H2Oлед HOF + HF

HOF, в частности, не образует солей, а при его взаимодействии с водой появляется пероксид водорода:

HOF + H2O = H2O2 + HF

Гипогалогенитные кислоты являются слабыми. При переходе от хлора к иоду по мере увеличения радиуса и уменьшения

электроотрицательности атом галогена слабее смещает электронную плотность от атома кислорода и, тем самым, слабее поляризует связь Н-О. В результате кислотные свойства в ряду HClO - HBrO - HIO ослабляютсяИз оксокислот HXO2 известны лишь хлористая кислота HClO2. Она не образуется при диспропорционировании HClO. Водные растворы HClO2 получают обработкой Вa(ClO2)2 серной кислотой с последующим отфильтровыванием осадка BaSO4 :

Ba(ClO2)2 + H2SO4 = BaSO4 + 2HClO2.

HClO2 является кислотой средней силы: рКа = 2.0 (табл.7). Хлориты используют для отбеливания. Их получают мягким восстановлением ClO2 в щелочной среде:

2СlO2 + Ba(OH)2 + H2O2 = Ba(ClO2)2 + 2H2O + O2

2СlO2 + PbO + 2NaOH = PbO2 + 2NaClO2 + H2O.

Бромит бария удалось синтезировать по реакции:

Ba(BrO)2 + 2Br2 + 4KOH Ba(BrO2)2 +4KBr + 2Н2О.

Оксокислоты HXO3 более устойчивы, чем HXO (см. реакции 1, 3-5, 7 в 9.3). Хлорноватая HClO3 и бромноватая HBrO3 кислоты получены в растворах с концентрацией ниже 30%, а твердая йодноватая HIO3 выделена как индивидуальное вещество.

Растворы HClO3 и HBrO3 получают действием разбавленной H2SO4 на растворы cоответствующих солей, например,

Ba(ClO3)2 + H2SO4 = 2HClO3 + BaSO4 .

Водные растворы HXO3 являются сильными кислотами. В ряду HClO3-HBrO3-HIO3 наблюдается некоторое уменьшение силы кислот (табл.10). Это можно объяснить тем, что с ростом размера атома галогена прочность кратной связи О уменьшается, что приводит к уменьшению полярности связи H-O и уменьшению легкости отрыва от нее водорода молекулами воды. метаиодная кислота HIO4 и некоторые ее соли известны, иод(VII) из-за роста радиуса в ряду Сl-Br-I и повышения его координационного числа образует, главным образом, гидроксопроизводные состава (HO)5IO H5IO6, в которых атом иода октаэдрически окружен атомом кислорода и пятью гидроксильными группами

Бромная кислота HBrO4 известна лишь в растворах (не выше 6М), получаемых подкислением перброматов NaBrO4, которые, в свою очередь, удалось синтезировать окислением броматов фтором в разбавленных щелочных растворах (броматы можно окислить до перброматов с помощью XeF2 или электролитически) :

NaBrO3 + F2 + 2NaOH = NaBrO4 + 2NaF +H2O .

Хлорная кислота - одна из сильных кислот. По силе к ней приближается бромная кислота.Иодная кислота существует в нескольких формах, главными из которых являются ортоиодная H5IO6 и метаиодная HIO4 кислоты. Ортоиодная кислота образуется в виде бесцветных кристаллов при осторожном упаривании раствора, образующегося при обменной реакции

Ba3(H2IO6)2 + 3H2SO4 = 3BaSO4 + 2H5IO6.

Устойчивость солей выше, чем соответствующих оксокислот HXO4. Кристаллы солей, например, KClO4, построены из ионов K+ и ClО,

электростатическое взаимодействие которых увеличивает энергию кристаллической решетки и повышает стабильность.

**8. В водородных оединениях Н2Э** элементы имеют степень окисления (-2)Темодинамическая активность уменьшается от Н2О до Н2Те (по эн. Гибса) В обычных условиях - это ядовитые газы с неприятным запахом. Т. плавл. в ряду Н2S H2Se H2Te увелич, т.к. с увеличением числа электронов и размеров молекул усиливается ван-дер-ваальсово взаим. Вода имеет аномально выскоие темп. кипения и плавления для этой группы, т.к. за счёт водородных связей молекул взаим между её молекулами оч сильное. В расворах ведут себя как двухосн кислоты. Сила кислот в ряду от Н2О до Н2Те возрастает. Восстановительная способность тоже возрастает из-за увеличенияэтома происходит ослабление связей H - Э.

**7. O S Se Te**

Атомы имеют по 6 электронов на s p орбиталях внешнего уровня. В ряду элементов О-S-Se-Te-Po уменьшается энергия ионизации и электроотрицательность, увелимчивается размер атомов и ионов, усиливаются восстановительные свойства, ослабляются неметаллические признаки. Кислород по ЭОти уступает только фтору. Другие элементы (-1), (-2) с металлами, с неметаллами (+4), (+6) В живых организмах - O S Se (-2)

Хим. св-ва.

Сера:

S + 3F2 = SF6

S + Cl2 = SCl2

S + 6HNO3(конц.) = H2SO4 + 6NO2 ^ + 2H2O

S + 2H2SO4(конц.) = 3SO2 ^ + 2H2O

S + O2 = SO2

2Na + S = Na2S

3S + 6KOH = K2SO3 + 2K2S + 3H2O

Кислород.

4K + O2 > 2K2O

2Sr + O2 > 2SrO

2NO + O2 > 2NO2

CH3CH2OH + 3O2 > 2CO2 + 3H2O

2Na + O2 > Na2O2

2BaO + O2 > 2BaO2

H2 + O2 > H2O2

Na2O2 + O2 > 2NaO2

Селен.

Селен — аналог серы. Так же, как и серу, его можно сжечь на воздухе. Горит синим пламенем, превращаясь в двуокись SeO2. Только SeO2 — не газ, а кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Получить селенистую кислоту (SeO2 + H2O > H2SeO3) ничуть не сложнее, чем сернистую. А действуя на неё сильным окислителем (например, HClO3), получают селеновую кислоту H2SeO4, почти такую же сильную, как серная. Химически теллур менее активен, чем сера. Он растворяется в щелочах, поддается действию азотной и серной кислот, но в разбавленной соляной кислоте растворяется слабо. С водой металлический теллур начинает реагировать при 100°С, а в виде порошка он окисляется на воздухе даже при комнатной температуре, образуя оксид Te02. При нагреве на воздухе теллур сгорает, образуя Te02. Это прочное соединение обладает меньшей летучестью, чем сам теллур. Поэтому для очистки теллура от оксидов их восстанавливают проточным водородом при 500-600 °С. В расплавленном состоянии теллур довольно инертен, поэтому в качестве контейнерных материалов при его плавке применяют графит и кварц.

 Полоний.

Металлический полоний быстро окисляется на воздухе. Известны диоксид полония (РоО2)x и монооксид полония РоО. С галогенами образует тетрагалогениды. При действии кислот переходит в раствор с образованием катионов Ро2+ розового цвета:

Ро + 2HCl > PoCl2 + Н2^.

При растворении полония в соляной кислоте в присутствии магния образуется полоноводород:

Ро + Mg + 2HCl > MgCl2 + H2Po,

 **9. Кислород** — самый распространенный на Земле элемент, на его долю (в составе различных соединений, главным образом силикатов), приходится около 47,4 % массы твердой земной коры. Морские и пресные воды содержат огромное количество связанного кислорода — 88,8 % (по массе), в атмосфере содержание свободного кислорода составляет 20,95 % по объёму и 23,12 % по массе. Более 1500 соединений земной коры в своем составе содержат кислород. Кислород входит в состав многих органических веществ и присутствует во всех живых клетках. По числу атомов в живых клетках он составляет около 25 %, по массовой доле — около 65 %.Кислород — химически активный неметалл, является самым лёгким элементом из группы халькогенов. Простое вещество кислород (CAS-номер: 7782-44-7) при нормальных условиях — газ без цвета, вкуса и запаха, молекула которого состоит из двух атомов кислорода (формула O2), в связи с чем его также называют дикислород. Жидкий кислород имеет светло-голубой цвет. В настоящее время в промышленности кислород получают из воздуха. В лабораториях пользуются кислородом промышленного производства, поставляемым в стальных баллонах под давлением около 15 МПа. Важнейшим лабораторным способом его получения служит электролиз водных растворов щелочей. Небольшие количества кислорода можно также получать взаимодействием раствора перманганата калия с подкисленным раствором пероксида водорода. Также хорошо известны и успешно применяются в промышленности кислородные установки, работающие на основе мембранной и азотной технологий. При нагревании перманганат калия KMnO4 разлагается до манганата калия K2MnO4 и диоксида марганца MnO2 с одновременным выделением газообразного кислорода O2:

2KMnO4 > K2MnO4 + MnO2 + O2^

В лабораторных условиях получают также каталитическим разложением пероксида водорода Н2О2:

2Н2О2 > 2Н2О + О2^

Катализатором является диоксид марганца (MnO2) или кусочек сырых овощей (в них содержатся ферменты, ускоряющие разложение пероксида водорода). Кислород можно также получить каталитическим разложением хлората калия (бертолетовой соли) KClO3:

2KClO3 > 2KCl + 3O2^

Катализатором также выступает MnO2

Физ.св-ва кислорода

При нормальных условиях кислород это газ без цвета, вкуса и запаха. 1л его весит 1,429 г. Немного тяжелее воздуха. Слабо растворяется в воде (4,9 мл/100г при 0 °C, 2,09 мл/100г при 50 °C) и спирте (2,78 мл/100г). Хорошо растворяется в расплавленном серебре (22 объёма O2 в 1 объёме Ag при 961 °C). Является парамагнетиком. При нагревании газообразного кислорода происходит его обратимая диссоциация на атомы: при 2000 °C — 0,03 %, при 2600 °C — 1 %, 4000 °C — 59 %, 6000 °C — 99,5 %. Жидкий кислород (темп. кипения ?182,98 °C) это бледно-голубая жидкость. Твердый кислород (темп. плавления ?218,79 °C) — синие кристаллы

Хим. св-ва

Сильный окислитель, взаимодействует, практически, со всеми элементами, образуя оксиды. Степень окисления ?2. Как правило, реакция окисления протекает с выделением тепла и ускоряется при повышении температуры. Пример реакций, протекающих при комнатной температуре:

4K + O2 > 2K2O

Окисляет соединения, которые содержат элементы с не максимальной степенью окисления:

2NO + O2 > 2NO2

Окисляет большинство органических соединений:

CH3CH2OH + 3O2 > 2CO2 + 3H2O

При определенных условиях можно провести мягкое окисление органического соединения:

CH3CH2OH + O2 > CH3COOH + H2O

Кислород не окисляет Au и Pt, галогены и инертные газы.

Кислород образует пероксиды со степенью окисления ?1. Например, пероксиды получаются при сгорании щелочных металлов в кислороде:

2Na + O2 > Na2O2

Некоторые окислы поглощают кислород:

2BaO + O2 > 2BaO2

По теории горения, разработанной А. Н. Бахом и К. О. Энглером, окисление происходит в две стадии с образованием промежуточного пероксидного соединения. Это промежуточное соединение можно выделить, например, при охлаждении пламени горящего водорода льдом, наряду с водой, образуется перекись водорода:

H2 + O2 > H2O2

Надпероксиды имеют степень окисления ?1/2, то есть один электрон на два атома кислорода (ион O2 -). Получают взаимодействием пероксидов с кислородом при повышенных давлениям и температуре:

Na2O2 + O2 > 2NaO2

Озониды содержат ион O3 - со степенью окисления ?1/3. Получают действием озона на гидроксиды щелочных металлов:

КОН(тв.) + О3 > КО3 + КОН + O2

Ион диоксигенил O2+ имеет степень окисления +1/2. Получают по реакции: PtF6 + O2 > O2PtF6

Фториды кислорода

Дифторид кислорода, OF2 степень окисления +2, получают пропусканием фтора через раствор щелочи:

2F2 + 2NaOH > OF2 + 2NaF + H2O

Монофторид кислорода (Диоксидифторид), O2F2, нестабилен, степень окисления +1. Получают из смеси фтора с кислородом в тлеющем разряде при температуре ?196 °C. Пропуская тлеющий разряд через смесь фтора с кислородом при определенных давлении и температуре получаются смеси высших фторидов кислорода O3F2, О4F2, О5F2 и О6F2. Кислород поддерживает процессы дыхания, горения, гниения. В свободном виде элемент существует в двух аллотропных модификациях:O2 и O3 (озон).Озон образуется во многих процессах, сопровождающихся выделением атомарного кислорода, например при разложении перекисей, окислении фосфора и т. п. В промышленности его получают из воздуха или кислорода в озонаторах действием электрического разряда. Сжижается O3 легче, чем O2, и потому их несложно разделить. Озон для озонотерапии в медицине получают только из чистого кислорода. При облучении воздуха жёстким ультрафиолетовым излучением образуется озон. Тот же процесс протекает в верхних слоях атмосферы, где под действием солнечного излучения образуется и поддерживается озоновый слой.

Физические свойства озона

• Молекулярная масса — 47,998 а.е.м.

• Плотность газа при нормальных условиях — 1,1445 кг/м3. Относительная плотность газа по кислороду 1,5; по воздуху — 1,62 (1,658 [3]).

• Плотность жидкости при —183 °C — 1,71 кг/м3

• Температура кипения —111,9 °C. Жидкий озон — тёмно-синего цвета.

• Температура плавления —251,4 °C. В твёрдом состоянии — чёрно-синего цвета.

• Растворимость в воде при 0oС — 0,394 кг/м3 (0,494 л/кг), она в 10 раз выше по сравнению с кислородом.

• В газообразном состоянии озон диамагнитен, в жидком — слабопарамагнитен.

• Запах — резкий, специфический «металлический» (по Менделееву — «запах раков»).

Химич. Св-ва озона.

Озон — мощный окислитель, намного более реакционноспособный, чем двухатомный кислород. Окисляет почти все металлы (за исключением золота, платины и иридия) до их высших степеней окисления. Окисляет многие неметаллы.

2 Cu2+(aq) + 2 H3O+(aq) + O3(g) > 2 Cu3+(aq) + 3 H2O(l) + O2(g)

Озон повышает степень окисления оксидов:

NO + O3 > NO2 + O2

Образование озона проходит по обратимой реакции:

3O2 + 68 ккал (285 кДж) <> 2O3.

Оксиды.

Оксид (о?кисел, о?кись) — соединение химического элемента с кислородом, в котором сам кислород связан только с менее электроотрицательным элементом. Химический элемент кислород по электроотрицательности второй после фтора, поэтому к оксидам относятся почти все соединения химических элементов с кислородом. К исключениям относятся, например, дифторид кислорода OF2. Оксиды — весьма распространённый тип соединений, содержащихся в земной коре и во вселенной вообще. Примерами таких соединений являются ржавчина, вода, песок, углекислый газ, ряд красителей. Оксидами называется класс минералов, представляющих собой соединения металла с кислородом (см. Категория:Окислы). Соединения, содержащие атомы кислорода, соединённые между собой, называются пероксидами (перекисями) и супероксидами. Они не относятся к категории оксидов. В зависимости от химических свойств различают:

солеобразующие оксиды:

основные оксиды (например, оксид натрия Na2O, оксид меди(II) CuO): оксиды металлов, степень окисления которых I—II;

кислотные оксиды (например, оксид серы(VI) SO3, оксид азота(IV) NO2): оксиды металлов со степенью окисления V—VII и оксиды неметаллов;

амфотерные оксиды (например, оксид цинка ZnO, оксид алюминия Al2О3): оксиды металлов со степенью окисления III—IV и исключения (ZnO, BeO, SnO, PbO);

Несолеобразующие оксиды: оксид углерода(II) СО, оксид азота(I) N2O, оксид азота(II) NO, оксид кремния(II) SiO.

Хим. св-ва осн окс

1. Основный оксид + кислота = соль + вода

CuO + H2SO4 = CuSO4 + H2O (кислота ортофосфорная или сильная).

2. Сильноосновный оксид + вода = щелочь

CaO + H2O = Ca(OH)2

3. Сильноосновный оксид + кислотный оксид = соль

CaO + Mn2O7 = Ca(MnO4)2

Na2O + CO2 = Na2CO3

4. Основный оксид + водород = металл + вода

CuO + H2 = Cu + H2O (Примечание: металл менее активный, чем алюминий).

Хим. св-ва кисл окс

1. Кислотный оксид + вода = кислота

SO3 + H2O = H2SO4

Некоторые оксиды, например SiO2, с водой не реагируют, поэтому их кислоты получают косвенным путём.

2. Кислотный оксид + основный оксид = соль

CO2 + CaO = CaCO3

3. Кислотный оксид + основание = соль + вода

SO2 + 2NaOH = Na2SO3 + H2O

Если кислотный оксид является ангидридом многоосновной кислоты, возможно образование кислых или средних солей:

Ca(OH)2 + CO2 = CaCO3v + H2O

CaCO3 + CO2 + H2O = Ca(HCO3)2

4. Нелетучий оксид + соль1 = соль2 + летучий оксид

SiO2 + Na2CO3 = Na2SiO3 + CO2^

**10. Вода(оксид водорода)** — прозрачная жидкость, не имеющая цвета (в малом объёме) и запаха. Химическая формула: Н2O. В твёрдом состоянии называется льдом или снегом, а в газообразном — водяным паром. Около 71 % поверхности Земли покрыто водой (океаны, моря, озера, реки, лёд на полюсах). Является хорошим сильнополярным растворителем. В природных условиях всегда содержит растворённые вещества (соли, газы). Вода имеет ключевое значение в создании и поддержании жизни на Земле, в химическом строении живых организмов, в формировании климата и погоды. Вода обладает рядом необычных особенностей: При таянии льда его плотность увеличивается (с 0,9 до 1 г/см?). Почти у всех остальных веществ при плавлении плотность уменьшается. При нагревании от 0 °C до 4 °C (точнее, 3,98 °C) вода сжимается. Благодаря этому могут жить рыбы в замерзающих водоёмах: когда температура падает ниже 4 °C, более холодная вода как менее плотная остаётся на поверхности и замерзает, а подо льдом сохраняется положительная температура. Высокая температура и удельная теплота плавления (0 °C и 333,55 кДж/кг), температура кипения (100 °C) и удельная теплота парообразования (2250 КДж/кг [1]), по сравнению с соединениями водорода с похожим молекулярным весом. Высокая теплоёмкость жидкой воды. Высокая вязкость. Высокое поверхностное натяжение. Отрицательный электрический потенциал поверхности воды.По состоянию различают:

Твёрдое — лёд

Жидкое — вода

Газообразное — водяной пар. И кислород, и водород имеют природные и искусственные изотопы. В зависимости от типа изотопов, входящих в молекулу, выделяют следующие виды воды: Лёгкая вода (просто вода), Тяжёлая вода (дейтериевая) и Сверхтяжёлая вода(тритиевая). Вода является наиболее распространённым растворителем на Земле, во многом определяющим характер земной химии, как науки. Большая часть химии, при её зарождении как науки, начиналась именно как химия водных растворов веществ. Её иногда рассматривают, как амфолит — и кислоту и основание одновременно (катион H+ анион OH-). В отсутствие посторонних веществ в воде одинакова концентрация гидроксид-ионов и ионов водорода (или ионов гидроксония), pKa ? ок. 16. Сама по себе вода относительно инертна в обычных условиях, но её сильно полярные молекулы сольватируют ионы и молекулы, образуют гидраты и кристаллогидраты. Сольволиз, и в частности гидролиз, происходит в живой и неживой природе, и широко используется в химической промышленности. Аквакомплексы , координац. соед., содержащие в кач-ве лигандов одну или неск. молекул воды. Последняя связана с центр, атомом металла через атом кислорода. Различают А. катионного типа (напр., [Со(Н2О)6]С12), анионного (напр., К[Сг(Н2О)2(ОН)4]) и комплексы-неэлектролиты (напр., [PtCl4(H20)2]).А. во мн. случаях легко образуются в водных р-рах из др. координац. соед. в результате внутрисферного замещения, гидратации катионов, а также присоединения молекул Н2О. В последнем случае координац. число центр. атома может повыситься, напр. в результате присоединения к анионам [АиС14]- или [PtCl4]- двух молекул воды.В лабильных А. аквагруппы вступают в р-ции обмена с высокой скоростью. Так, время практически полного изотопного обмена Н2О на 18Н2О в [А1(Н2О)6]3+ , [Fe(H2O)6]3+ и др. составляет при 25°С ок. 1 мин. Для стабильных А., напр. [Сг(Н2О)6]С13, время полупревращения при изотопном обмене - ок. 40 ч при 25°С.А. обладают кислотными св-вами, напр.: [А1(Н20)6]3+[А1(Н20)5ОН]2+ + Н +Для [Rh(NH3)5H2O]3+ pK кислотной диссоциации 5,86, для [Со(NН3)Н2O]3+ -5,69, для [Pt(NH3)5H2O]4+ -4,00.Водородная связь – межмолекулярная связь, образованная за счет частичного акцептирования неподеленной пары электронов атома не связанным с ним химической связью атомом водорода. Автопротолиз –обратимый процесс образования равного числа катионов и анионов из незаряженных молекул жидкого индивидуального вещества за счет передачи протона от одной молекулы к другой. За счет тепловых колебаний атом водорода, образующий водородную связь, может на мгновение занять промежуточное положение между атомами кислорода. Из частицы с таким атомом водорода с равной вероятностью могут образоваться как исходные молекулы воды, связанные водородными связями, так и два иона: гидроксид-ион и ион оксония То есть, в воде протекает реакция 2Н2О = Н3О + ОН.

Также легко происходит и обратный процесс – образование двух молекул воды при столкновении иона оксония с гидроксид-ионом: Н3О+ ОН= 2Н2О.

Обе эти реакции протекают в воде постоянно и с равной скоростью, следовательно, в воде существует равновесие: 2Н2О AН3О+ ОН. Это равновесие называется равновесием автопротолиза воды.

**11. Пероксид** (ранее — перекись) — вещество, содержащее пероксогруппу -О-О- (например, пероксид водорода Н2О2, пероксид натрия Na2O2). Пероксид легко выделяет кислород. Для неорганических веществ рекомендуется использовать термин пероксид, для органических веществ и сегодня в русском языке часто используют термин перекись. Пероксиды многих органических веществ взрывоопасны (перекись ацетона), в частности, они легко образуются фотохимически при длительном освещении эфиров в присутствии кислорода. Поэтому перед перегонкой многие эфиры (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран) требуют проверки на отсутствие пероксидов. Пероксиды замедляют синтез белка в клетке.

Пероксид водорода

В природе он образуется как побочный продукт при окислении многих веществ кислородом воздуха. Следы его постоянно содержатся в атмосферных осадках. Пероксид водорода частично образуется также в пламени горящего водорода, но при остывании продуктов сгорания разлагается. В довольно больших концентрациях (до нескольких процентах) Н2О2 может быть получена взаимодействием водорода в момент выделения с молекулярным кислородом. Пероксид водорода частично образуется также при нагревании до 2000 °С влажного кислорода, при прохождении тихого электрического разряда сквозь влажную смесь водорода с кислородом и при действии на воду ультрафиолетовых лучей или озона. Пероксид водорода проще всего получать из пероксида бария (ВаО2), действуя на неё разбавленной серной кислотой:

ВаО2 + Н2SO4 = BaSO4 + Н2О2.

При этом наряду с пероксидом водорода образуется нерастворимый в воде сульфат бария, от которого жидкость может быть отделена фильтрованием. Продаётся Н2О2 обычно в виде 3%-ного водного раствора Основным методом получения пероксида водорода является взаимодействие с водой надсерной кислоты (или некоторых её солей), легко протекающее по схеме:

Н2S2O8 + 2 H2O = 2 H2SO4 + Н2О2.

Меньшее значение имеют некоторые новые методы (разложение органических пероксидных соединений и др.) и старый способ получения из ВаО2. Для хранения и перевозки больших количеств пероксида водорода наиболее пригодны ёмкости из алюминия (не ниже 99,6%-ной чистоты). Чистый пероксид водорода - бесцветная сиропообразная жидкость (с плотностью около 1,5 г/мл), под достаточно уменьшенным давлением перегоняющуюся без разложения. Замерзание Н2О2 сопровождается сжатием (в отличие от воды). Белые кристаллы пероксида водорода плавятся при -0,5 °С, т. е. почти при той же температуре, что и лёд. Теплота плавления пероксида водорода составляет 13 кДж/моль, теплота испарения - 50 кДж/моль (при 25 °С). Под обычным давлением чистый Н2О2 кипит при 152 °С с сильным разложением (причём пары могут быть взрывоопасны). Для его критических температуры и давления теоретически рассчитаны значения 458 °С и 214 атм. Плотность чистого Н2О2 равна 1,71 г/см3 в твёрдом состоянии, 1,47 г/см3 при 0 °С и 1,44 г/см3 при 25 °С. Жидкий пероксид водорода, подобно воде, сильно ассоциирована. Показатель преломления Н2О2 (1,41), а также её вязкость и поверхностное натяжение несколько выше, чем у воды (при той же температуре). Пероксид водорода является сильным окислителем, т. е. легко отдаёт свой лишний (по сравнению с более устойчивым соединением - водой) атом кислорода. Так, при действии безводной и даже высококонцентрированной Н2О2 на бумагу, опилки и другие горючие вещества они воспламеняются. Практическое применение пероксида водорода основано главным образом на его окисляющем действии. Ежегодное мировое производство Н2О2 превышает 100 тыс. т. Характерный для пероксида водорода окислительный распад может быть схематически изображён так:

Н2О2 = Н2О + О (на окисление).

Кислая среда более благоприятствует этому распаду, чем щелочная. Значительно менее характерен для пероксида водорода восстановительный распад по схеме:

Н2О2 = О2 + 2 Н (на восстановление)

Щелочная среда более благоприятствует такому распаду, чем кислая. Восстановительный распад пероксида водорода имеет место, например, в присутствии оксида серебра:

Ag2O + Н2О2 = 2 Ag + H2O + O2.

Аналогично, по существу, протекает его взаимодействие с озоном (О3 + Н2О2 = 2 Н2О + 2 О2) и с перманганатом калия в кислой среде:

2 КMnO4 + 5 Н2О2 + 3 H2SO4 = K2SO4 + 2 MnSO4 + 5 O2 + 8 H2O.

Более половины всего вырабатываемого пероксида водорода расходуется на отбелку различных материалов, проводимую обычно в очень разбавленных (0,1-1%) водных растворов Н2О2. Важное преимущество пероксида водорода перед другими окислителями заключается в "мягкости" действия, благодаря чему сам отбеливаемый материал почти не затрагивается. С этим же связано и медицинское использование очень разбавленных раствором пероксида водорода в качестве антисептика (для полоскания горла и т. д.). Очень концентрированные (80% и выше) водные растворы Н2О2 находят применение в качестве источников энергии

**12. Сера** — высокоэлектроотрицательный элемент, проявляет неметаллические свойства. В водородных и кислородных соединениях находится в составе различных ионов, образует многие кислоты и соли. Многие серосодержащие соли малорастворимы в воде.Важнейшие природные соединения серы FeS2 — железный колчедан или пирит, ZnS — цинковая обманка или сфалерит (вюрцит), PbS — свинцовый блеск или галенит, HgS — киноварь, Sb2S3 — антимонит. Кроме того, сера присутствует в нефти, природном угле, природных газах и сланцах. Сера — шестой элемент по содержанию в природных водах, встречается в основном в виде сульфат-иона и обуславливает «постоянную» жёсткость пресной воды. Жизненно важный элемент для высших организмов, составная часть многих белков, концентрируется в волосах. Серу получают главным образом выплавкой самородной серы непосредственно в местах её залегания под землей. Серные руды добывают разными способами — в зависимости от условий залегания. Залежам серы почти всегда сопутствуют скопления ядовитых газов — соединений серы. К тому же нельзя забывать о возможности ее самовозгорания. Добыча руды открытым способом происходит так. Шагающие экскаваторы снимают пласты пород, под которыми залегает руда. Взрывами рудный пласт дробят, после чего глыбы руды отправляют на сероплавильный завод, где из концентрата извлекают серу.сера довольно широко распространена в природе. В земной коре ее содержание оценивается в 0,05% по массе. В природе часто встречаются значительные залежи самородной серы (обычно вблизи вулканов);В 1890 г. Герман Фраш, предложил плавить серу под землей и через скважины, подобные нефтяным, выкачивать ее на поверхность. Сравнительно невысокая (113°C) температура плавления серы подтверждала реальность идеи Фраша. Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные. Также сера в больших количествах содержится в природном газе в газообразном состоянии (в виде сероводорода, сернистого ангидрида). При добыче она откладывается на стенках труб и оборудования, выводя их из строя. Поэтому её улавливают из газа как можно быстрее после добычи. Полученная химически чистая мелкодисперсная сера является идеальным сырьём для химической и резиновой промышленности. Сера существенно отличается от кислорода способностью образовывать устойчивые цепочки и циклы из атомов серы. Наиболее стабильны циклические молекулы S8, имеющие форму короны, образующие ромбическую и моноклинную серу. Это кристаллическая сера — хрупкое вещество желтого цвета. Кроме того, возможны молекулы с замкнутыми (S4, S6) цепями и открытыми цепями. Такой состав имеет пластическая сера, вещество коричневого цвета. Формулу пластической серы чаще всего записывают просто S, так как она, хотя и имеет молекулярную структуру, является смесью простых веществ с разными молекулами. В воде сера нерастворима, некоторые её модификации растворяются в органических растворителях, например сероуглероде.сера образует несколько десятков как кристаллических, так и аморфных модификаций. При нормальном давлении и температурах до 98,38°C стабильна a-модификация серы (иначе эту модификацию называют ромбической), образующая лимонно-желтые кристаллы. Выше 95,39°C стабильна b-модификация серы (так называемая моноклинная сера).При длительном выдерживании при температурах 20-95°C все модификации серы превращаются в a-серу.Температура плавления ромбической a-серы 112,8°С, а моноклинной b-серы 119,3°С. И в том, и в другом случае образуется легкоподвижная желтая жидкость, которая при температуре около 160°С темнеет; ее вязкость повышается, и при температуре выше 200°С расплавленная сера становится темно-коричневой и вязкой, как смола. Это объясняется тем, что сначала в расплаве разрушаются кольцевые молекулы S8. Возникающие фрагменты объединяются друг с другом с образованием длинных цепей S из нескольких сотен тысяч атомов. Дальнейшее нагревание расплавленной серы (выше температуры 250°C) ведет к частичному разрыву цепей, и жидкость снова становится более подвижной. Около 190°C ее вязкость примерно в 9000 раз больше, чем при 160°C.При температуре 444,6°C расплавленная сера закипает. Серу применяют для производства серной кислоты, вулканизации каучука, как фунгицид в сельском хозяйстве и как сера коллоидная — лекарственный препарат. Также сера в составе серобитумных композиций применяется для получения сероасфальта, а в качестве заместителя портландцемента — для получения серобетона. В воде сера практически нерастворима. Некоторые ее модификации растворяются в органических жидкостях (толуоле, бензоле) и особенно хорошо — в сероуглероде CS2 и жидком аммиаке NH3.При комнатной температуре сера реагирует со фтором и хлором, проявляя восстановительные свойства:

S + 3F2 = SF6

S + Cl2 = SCl2

С концентрированными кислотами-окислителями (HNO3, H2SO4) сера реагирует только при длительном нагревании, окисляясь:

S + 6HNO3(конц.) = H2SO4 + 6NO2 ^ + 2H2O

S + 2H2SO4(конц.) = 3SO2 ^ + 2H2O

На воздухе сера горит, образуя сернистый ангидрид — бесцветный газ с резким запахом:

S + O2 = SO2

С помощью спектрального анализа установлено, что на самом деле процесс окисления серы в двуокись представляет собой цепную реакцию и происходит с образованием ряда промежуточных продуктов: моноокиси серы S2O2, молекулярной серы S2, свободных атомов серы S и свободных радикалов моноокиси серы SO[2]. При взаимодействии с металлами образует сульфиды. 2Na + S = Na2S

При добавлении к этим сульфидам серы образуются полисульфиды: Na2S + S = Na2S2

При нагревании сера реагирует с углеродом, кремнием, фосфором, водородом:

C + 2S = CS2 (сероуглерод)

Сера при нагревании растворяется в щёлочах — реакция диспропорционирования

3S + 6KOH = K2SO3 + 2K2S + 3H2O

Тонкоизмельченная сера склонна к химическому самовозгоранию в присутствии влаги, при контакте с окислителями, а также в смеси с углем, жирами, маслами. Сера образует взрывчатые смеси с нитратами, хлоратами и перхлоратами. Самовозгорается при контакте с хлорной известью. Около половины производимой серы используется на производство серной кислоты, около 25% расходуется для получения сульфитов, 10-15% — для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (главным образом винограда и хлопчатника) (наибольшее значение здесь имеет раствор медного купороса CuSO4·5H2O), около 10% используется резиновой промышленностью для вулканизации резины. Серу применяют при производстве красителей и пигментов, взрывчатых веществ (она до сих пор входит в состав пороха), искусственных волокон,

люминофоров. Серу используют при производстве спичек, так как она входит в состав, из которого изготовляют головки спичек. Серу до сих пор содержат некоторые мази, которыми лечат заболевания кожи.

**13. SO2 (сернистый ангидрид; сернистый газ)**

Физические свойства

 Бесцветный газ с резким запахом; хорошо растворим в воде (в 1V H2O растворяется 40V SO2 при н.у.); t°пл. = -75,5°C; t°кип. = -10°С. Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы.

Получение

При сжигании серы в кислороде: S + O2 ® SO2

Окислением сульфидов: 4FeS2 + 11O2 ® 2Fe2O3 + 8SO2

Обработкой солей сернистой кислоты минеральными кислотами:

Na2SO3 + 2HCl ® 2NaCl + SO2+ H2O

При окислении металлов концентрированной серной кислотой:

Cu + 2H2SO4(конц) ® CuSO4 + SO2+ 2H2O

Химические свойства

Сернистый ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде образуется слабая и неустойчивая сернистая кислота H2SO3 (существует только в водном растворе)SO2 + H2O « H2SO3 ¬K1® H+ + HSO3- ¬K2® 2H+ + SO32- H2SO3 образует два ряда солей - средние (сульфиты) и кислые (бисульфиты, гидросульфиты).

Ba(OH)2 + SO2 ® BaSO3?(сульфит бария) + H2OBa(OH)2 + 2SO2 ® Ba(HSO3)2(гидросульфит бария)

Реакции окисления (S+4 – 2e ® S+6)SO2 + Br2 + 2H2O ® H2SO4 + 2HBr

5SO2 + 2KMnO4 + 2H2O ® K2SO4 + 2MnSO4 + 2H2SO4

Водные растворы сульфитов щелочных металлов окисляются на воздухе:

2Na2SO3 + O2 ® 2Na2SO4; 2SO32- + O2 ® 2SO42-

 Реакции восстановления (S+4 + 4e ® S0)SO2 + С –t°® S + СO2

SO2 + 2H2S ® 3S + 2H2O

Оксид серы VI SO3 (серный ангидрид)

Физические свойства

Бесцветная летучая жидкость, t°пл. = 17°C; t°кип. = 66°С; на воздухе "дымит", сильно поглощает влагу (хранят в запаянных сосудах).SO3 + H2O ® H2SO4 Твердый SO3 существует в трех модификациях. SO3 хорошо растворяется в 100%-ной серной кислоте, этот раствор называется олеумом.

 Получение

1)2SO2 + O2 ¬кат;450°C® 2SO32) Fe2(SO4)3 –t°® Fe2O3 + 3SO3

Химические свойства

Серный ангидрид - кислотный оксид. При растворении в воде дает сильную двухосновную серную кислоту:

SO3 + H2O ® H2SO4 « H+ + HSO4- « 2H+ + SO42-H2SO4 образует два ряда солей - средние (сульфаты) и кислые (гидросульфаты): 2NaOH + SO3 ® Na2SO4 + H2O

NaOH + SO3 ® NaHSO4SO3 - сильный окислитель.

Н2SO4 — сильная двухосновная кислота, отвечающая высшей степени окисления серы (+6). При обычных условиях концентрированная серная кислота — тяжёлая маслянистая жидкость без цвета и запаха.Серная кислота — довольно сильный окислитель, особенно при нагревании и в концентрированном виде; окисляет HI и частично HBr до свободных галогенов, углерод до CO2, S — до SO2, окисляет многие металлы (Cu, Hg и др.). При этом серная кислота восстанавливается до SO?, а наиболее сильными восстановителями — до S и H?S. Концентрированная H?SO? частично восстанавливается H?. Из-за чего не может применяться для его сушки. Разбавленная H?SO? взаимодействует со всеми металлами, находящимися в электрохимическом ряду напряжений левее водорода с его выделением. Окислительные свойства для разбавленной H?SO? нехарактерны. Серная кислота образует два ряда солей: средние — сульфаты и кислые — гидросульфаты, а также эфиры. Известны пероксомоносерная (или кислота Каро) H2SO5 и пероксодисерная H2S2O8 кислоты. H2SO3 — неустойчивая двухосновная кислота средней силы, существует лишь в разбавленных водных растворах (в свободном состоянии не выделена):

SO2 + H2O ? H2SO3 ? H+ + HSO3- ? 2H+ + SO32-.

Кислота средней силы:

H2SO3 <=> H+ + HSO3-, KI = 2·10-2

HSO3- <=> H+ + SO32-, KII = 6·10-8

Растворы H2SO3 всегда имеют резкий специфический запах (похожий на запах зажигающейся спички), обусловленный наличием химически не связанного водой SO2. Двухосновная кислота, образует два ряда солей: кислые — гидросульфиты (в недостатке щёлочи):

H2SO3 + NaOH = NaHSO3 + H2O

и средние — сульфиты (в избытке щёлочи): H2SO3+2NaOH=Na2SO3+2H2O

Как и сернистый газ, сернистая кислота и её соли являются сильными восстановителями:

H2SO3+Br2+H2O=H2SO4+2HBr

При взаимодействии с ещё более сильными восстановителями может играть роль окислителя:

H2SO3+2H2S=3S+3H2O

Качественная реакция на сульфит-ионы — обесцвечивание раствора перманганата калия:

5SO3 + 6H+2MnO4=5SO4+2Mn+3H2O

Сульфиты — соли сернистой кислоты H2SO3.Существует два ряда сульфитов: средние (нормальные) общей формулы M2SO3 и кислые (гидросульфиты) общей формулы MHSO3 (М — одновалентный металл). Средние, за исключением сульфитов щелочных металлов и аммония, малорастворимы в воде, растворяются в присутствии SO2. Из кислых в свободном состоянии выделены лишь гидросульфиты щелочных металлов. Для сульфитов в водном растворе характерны окисление до сульфатов и восстановление до тиосульфатов M2S2O3. Реакции с повышением степени окисления серы от +4 до +6, например:

Na2SО3 + Сl2 + Н2О = Nа2SО4 + 2 НСl.

Реакции самоокисления-самовосстановления серы возможны и при ее взаимодействии с сульфитами. Так, при кипячении раствора с мелкоизмельченной серой образуется тиосульфат (иногда называют гипосульфит) натрия:

Na2SO3 + S > Na2S2O3.

Таким образом, сернистая кислота и ее соли могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства Получают взаимодействием SO2 с гидроокисями или карбонатами соответствующих металлов в водной среде. Применяются главным образом гидросульфиты — в текстильной промышленности при крашении и печатании (KHSO3, NaHSO3), в бумажной промышленности при получении целлюлозы из древесины [Ca(HSO3)2], в фотографии, в органическом синтезе. Сульфаты — сернокислые соли, соли серной кислоты H2SO4. Имеются два ряда С.— средние (нормальные) общей формулы Mg2SO4 и кислые (Гидросульфаты) — MHSO4, где М — одновалентный металл. С. — кристаллические вещества, бесцветные (если катион бесцветен), в большинстве случаев хорошо растворимые в воде. Малорастворимые С. встречаются в виде минералов: гипса CaSO4?2H2O, целестина SrSO4, англезита PbSO4 и др. Практически нерастворимы барит BaSO4 и RaSO4. Кислые С. выделены в твёрдом состоянии лишь для наиболее активных металлов — Na, К и др. Они хорошо растворимы в воде, легко плавятся. Нормальные С. можно получить растворением металлов в H2SO4, действием H2SO4 на окиси, гидроокиси, карбонаты металлов и др. Гидросульфаты получают нагреванием нормальных С. с концентрированной H2SO4:

 K2SO4 + H2SO4 = 2KHSO4.

Кристаллогидраты С. некоторых тяжёлых металлов называются купоросами. Широкое применение во многих отраслях промышленности находят сульфаты природные.

**14. H2S — бесцветный газ** с неприятным запахом и сладковатым вкусом. Плохо растворим в воде, хорошо — в этаноле. При больших концентрациях разъедает металл. Взрывчатая смесь с воздухом 4,5 - 45%. Термически неустойчив (при температурах больше 400 °C разлагается на простые вещества — S и H2), ядовитый (вдыхание воздуха с его примесью вызывает головокружение, головную боль, тошноту, а со значительным содержанием приводит к коме, судорогам, отёку лёгких и даже к летальному исходу), газ, тяжелее воздуха с неприятным запахом тухлых яиц. Молекула сероводорода имеет угловую форму, поэтому она полярна (? = 0,34·10-29 Кл·м). В отличие от молекул воды, молекулы сероводорода не образуют прочных водородных связей, поэтому H2S — газ. Насыщенный водный раствор (сероводородная вода) H2S является очень слабой сероводородной кислотой.Собственная ионизация жидкого сероводорода ничтожно мала.В воде сероводород малорастворим, водный раствор H2S является очень слабой кислотой:

С основаниями реагирует:

H2S + 2NaOH = Na2S + 2H2O (обычная соль, при избытке NaOH)

H2S + NaOH = NaHS + H2O (кислая соль, при отношении 1:1)

Сероводород — сильный восстановитель. На воздухе он горит синим пламенем:

2H2S + ЗО2 = 2Н2О + 2SO2

при недостатке кислорода: 2H2S + O2 = 2S + 2H2O

(на этой реакции основан промышленный способ получения серы). Сероводород реагирует также со многими другими окислителями, при его окислении в растворах образуется свободная сера или SO42-, например:

3H2S + 4HClO3 = 3H2SO4 + 4HCl

2H2S + SO2 = 2Н2О + 3S

H2S + I2 = 2HI + Ы

Получение

Взаимодействие разбавленных кислот на сульфиды: FeS + 2HCl = FeCl2+H2S

Взаимодействие сульфида алюминия с водой (эта реакция отличается чистотой полученного сероводорода): Al2SO3+H2O=2Al(OH)3+H2S

Соли сероводородной кислоты называют сульфидами. В воде хорошо растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Сульфиды остальных металлов практически не растворимы в воде, они выпадают в осадок при введении в растворы солей металлов раствора сульфида аммония (NH4)2S. Многие сульфиды ярко окрашены. Для щелочных и щелочноземельных металлов известны также гидросульфиды M+HS и M2+(HS)?. Гидросульфиды Са?+ и Sr2+ очень нестойки. Являясь солями слабой кислоты, растворимые сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов, содержащих металлы в высоких степенях окисления (Al?S3, Cr2S3 и др.) часто проходит необратимо. Многие природные сульфиды в виде минералов являются ценными рудами (пирит, халькопирит, киноварь). Полисульфиды — многосернистые соединения общей формулы Me2Sn, например, полисульфид аммония (NH4)2Sn. В структуре этих соединений имеются цепи атомов —S—S(n)—S. Известны многочисленные полисульфиды водорода, общей формулы H2Sn, где n меняется от 2 до 23. Это желтые маслянистые жидкости, по мере увеличения содержания серы, окраска изменяется от желтой до красной. Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии элементарной серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе):

Na2S + 2 S(pомб.) > Na2S3

Na2S + 4 S > Na2S5

Na2S + 5 S > Na2S6

Na2S + 6 S > Na2S7

Na2S + 7 S > Na2S8

Обычно в молекулах полисульфидов число атомов серы изменяется от 2 до 8, известно лишь одно соединение с n = 9, это (NH4)2S9. Наиболее распространены полисульфиды с двумя атомами серы. Эти полисульфиды можно рассматривать как аналоги соответствующих пероксидов. Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства:

(NH4)2S2 + Sn+2S > (NH4)2Sn+4S3

4FeS2 +11O2 > 2Fе2O3 + 8SO2

При взаимодействии с кислотами разлагаются с выделением серы и H2S. Полисульфиды используют в аналитической химии для разделения элементов, в производстве некоторых каучуков и др. Смесь полисульфидов натрия (в старину ее называли «серная печень») с давних времен применяли в кожевенной промышленности для удаления волоса.

**15. N P As Sb Bi**

По пять электронов на s р орбиталях внешнего энерг. уровня. Радиусы атома от азота к висмуту возрастают, что приводит к паднию прочности в соеднениях. Энергия ионизации и электроотрицатльнбость в ряду N P As Sb Bi уменьшается, усидиваются металлические свойства. Степени окисления (-3) - (+5) N -3,0,1,2,3,4,5 P As Sb -3 0 3 5 Bi 0 3 5

Св-ва Азота. При нормальных условиях азот это бесцветный газ, не имеет запаха, мало растворим в воде В жидком состоянии (темп. кипения -195,8 °C) – бесцветная, подвижная, как вода, жидкость. При контакте с воздухом поглощает из него кислород. При -209,86 °C азот переходит в твердое состояние в виде снегоподобной массы или больших белоснежных кристаллов. При контакте с воздухом поглощает из него кислород, при этом плавится, образуя раствор кислорода в азоте. Атомарный азот намного активнее молекулярного: в частности, при обычной температуре он реагирует с серой, фосфором, мышьяком и с рядом металлов, например, со ртутью. Вследствие большой прочности молекулы азота многие его соединения эндотермичны, энтальпия их образования отрицательна, а соединения азота термически малоустойчивы и довольно легко разлагаются при нагревании. Именно поэтому азот на Земле находится по большей части в свободном состоянии. Ввиду своей значительной инертности азот при обычных условиях реагирует только с литием:

6Li + N2 > 2Li3N,

при нагревании он реагирует с некоторыми другими металлами и неметаллами, также образуя нитриды:

3Mg + N2 > Mg3N2,

2B + N2 >2BN,

Св-ва фосфора. Элементарный фосфор в обычных условиях представляет собой несколько устойчивых аллотропических модификаций; вопрос аллотропии фосфора сложен и до конца не решён. Обычно выделяют четыре модификации простого вещества — белую, красную, черную и металлический фосфор. Иногда их ещё называют главными аллотропными модификациями, подразумевая при этом, что все остальные являются разновидностью указанных четырёх. В обычных условиях существует только три аллотропических модификации фосфора, а в условиях сверхвысоких давлений — также металлическая форма. Все модификации различаются по цвету, плотности и другим физическим характеристикам; заметна тенденция к резкому убыванию химической активности при переходе от белого к металлическому фосфору и нарастанию металлических свойств Химическая активность фосфора значительно выше, чем у азота. Химические свойства фосфора во многом определяются его аллотропной модификацией. Белый фосфор очень активен, в процессе перехода к красному и чёрному фосфору химическая активность резко снижается. Белый фосфор на воздухе светится в темноте, свечение обусловлено окислением паров фосфора до низших оксидов. Св-ва Мышьяка. Представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета. Мышьяк используется для легирования сплавов свинца, идущих на приготовление дроби, так как при отливке дроби башенным способом капли сплава мышьяка со свинцом приобретают строго сферическую форму, и кроме того, прочность и твёрдость свинца возрастают. Св-ва Сурьмы. Сурьма в свободном состоянии образует серебристо-белые кристаллы с металлическим блеском, плостность 6,68 г/см?. Напоминая внешним видом металл, кристаллическая сурьма обладает большей хрупкостью и меньшей тепло- и электропроводностью Св-ва Висмута. В рудах находится как в форме собственных минералов, так и в виде примеси в некоторых сульфидах и сульфосолях других металлов. В мировой практике около 90% всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута.

**16. В водородных соединениях** - (-3)/ Обычно газообразные вещества с резким запахом. Температуры кипения и плавления растут от фосфина к стиину. Аммиак - эксклюзивный, сука. Высокие температуры кипения и плавления, легко сжижается. Эти свойства объясняются повышенной энергией взаимодействия между его молекулами вследствие образования водородных связей. По мере увеличения размера атома элемента прочность сязи убывает, что приводит к понижению термической устойчивости. Процесс разложения - с обр. простых вв

 2NH3=N2+3H2

Температура разложения падает с уменьшением устойчивости водородных молекул. Аммиак вз со многими слабыми кислотами, фосфин - только с самыми сильными. Арсин осноные свойства не проявляют при нормальных условиях, а у стибина не онаружены. Являются сильными восстановителями, восст. активность растёт от аммиака к стибину

**17. NH3, нитрид водорода**, при нормальных условиях — бесцветный газ с резким характерным запахом (запах нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха, ядовит. Растворимость NH3 в воде чрезвычайно велика — около 1200 объёмов (при 0 °C) или 700 объёмов (при 20 °C) в объёме воды. Молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды с атомом азота в вершине. Три неспаренных p-электрона атома азота участвуют в образовании полярных ковалентных связей с 1s-электронами трёх атомов водорода (связи N-H), четвёртая пара внешних электронов является неподелённой, она может образовать донорно-акцепторную связь с ионом водорода, образуя ион аммония NH4. Благодаря тому, что не связывающее двухэлектронное облако строго ориентировано в пространстве, молекула аммиака обладает высокой полярностью, что приводит к его хорошей растворимости в воде. В жидком аммиаке молекулы связаны между собой водородными связями. Сравнение физических свойств жидкого аммиака с водой показывает, что аммиак имеет более низкие температуры кипения(tкип. —33,35°С) и плавления(tпл. —77,70°С), а также более низкую плотность, вязкость (вязкость жидкого аммиака в 7 раз меньше вязкости воды), проводимость и диэлектрическую проницаемость. Это в некоторой степени объясняется тем, что прочность этих связей в жидком аммиаке существенно ниже, чем у воды, а так же тем, что в молекуле аммиака имеется лишь одна пара неподелённых электронов, в отличие от двух пар в молекуле воды, что не дает возможность образовывать разветвлённую сеть водородных связей между несколькими молекулами.Благодаря наличию неподеленной электронной пары во многих реакциях аммиак выступает как нуклеофил или комплексообразователь. Так, он присоединяет протон, образуя ион аммония:

NH3 + H+ > NH4+

Водный раствор аммиака («нашатырный спирт») имеет слабощелочную реакцию из-за протекания процесса:

NH3 + H2O > NH4+ + OH-; Ko=1,8\*10-5

Взаимодействуя с кислотами даёт соответствующие соли аммония:

NH3 + HNO3 > NH4NO3

Аммиак также является очень слабой кислотой (в 10 000 000 000 раз более слабой, чем вода), способен образовывать с металлами соли — амиды. Соединения, содержащие ионы NH2-, называются амидами, NH2- — имидами, а N3- — нитридами. Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком:

2NH3 + 2К = 2KNH2 + Н2

Амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы ОН- и NH2-, а также молекулы Н2O и NH3 изоэлектронны. Амиды являются более сильными основаниями, чем гидроксиды, а следовательно, подвергаются в водных растворах необратимому гидролизу:

NaNH2 + H2O > NaOH + NH3

CaNH + 2H2O > Ca(OH)2 + NH3^

Zn3N2 + 6H2O > 3Zn(OH)2 + 2NH3^

и в спиртах:

KNH2 + C2H5OH > C2H5OK + NH3

Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией:

MNH2 > M+ + NH2-

Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация. Растворимость амидов изменяется в такой же последовательности, что и растворимость гидроксидов: LiNH2 — нерастворим, NaNH2 — малорастворим, KNH2, RbNH2 и CsNH2 — хорошо растворимы. При нагревании аммиак проявляет восстановительные свойства. Так, он горит в атмосфере кислорода, образуя воду и азот. Окисление аммиака воздухом на платиновом катализаторе даёт оксиды азота, что используется в промышленности для получения азотной кислоты:

4NH3 + 3O2 > 2N2 + 6H20

4NH3 + 5O2 > 4NO + 6H2O

На восстановительной способности NH3 основано применение нашатыря NH4Cl для очистки поверхности металла от оксидов при их пайке:

3CuO + 2NH4Cl > 3Cu + 3H2O +2HCl + N2

Окисляя аммиак гипохлоритом натрия в присутствии желатина получают гидразин:

2NH3 + NaClO > N2H4 + NaCl + H2O

Галогены (хлор, йод) образуют с аммиаком опасные взрывчатые вещества — галогениды азота (хлористый азот, иодистый азот). С галогеноалканами аммиак вступает в реакцию нуклеофильного присоединения, образуя замещённый ион аммония (способ получения аминов):

NH3 + CH3Cl > CH3NH3Cl (гидрохлорид метиламмония)

С карбоновыми кислотами, их ангидридами, галогенангидридами, эфирами и другими производными даёт амиды. С альдегидами и кетонами — основания Шиффа, которые возможно восстановить до соответствующих аминов (восстановительное аминирование). При 1000 °C аммиак реагирует с углем, образуя HCN и частично разлагаясь на азот и водород. Также он может реагировать с метаном, образуя ту же самую синильную кислоту:

CH4 + NH3 + 1,5O2 > HCN + 3H2O

В основном используется для производства азотных удобрений (нитрат и сульфат аммония, мочевина), взрывчатых веществ и полимеров, азотной кислоты, соды (по аммиачному методу) и других продуктов химической промышленности. Жидкий аммиак используют в качестве растворителя. В холодильной технике используется в качестве холодильного агента. Промышленный способ получения аммиака основан на прямом взаимодействии водорода и азота:

N2(г) + 3H2(г) - 2NH3(г) + 45,9 кДж

Это так называемый процесс Габера Благодаря своим электронодонорным свойствам, молекулы NH3 могут входить в качестве лиганда в комплексные соединения. Так, введение избытка аммиака в растворы солей d-металлов приводит к образованию их амминокомплексов: CuSO4 + 4NH3 > [Cu(NH3)4]

Ca(NO3)2 + 6NH3 > [Ca(NH3)6](NO3)2

Комплексообразование обычно сопровождается изменением окраски раствора, так в первой реакции голубой цвет (CuSO4) переходит в темно-синий (окраска комплекса), а во второй реакции окраска изменяется из зеленой в светло-фиолетовую. Наиболее прочные комплексы с NH3 образуют хром и кобальт в степени окисления +3.Аммиак является конечным продуктом азотистого обмена в организме человека и животных. Он образуется при метаболизме белков, аминокислот и других азотистых соединений. Соли аммония — соли, содержащие одновалентный ион аммония NH4+; по строению, цвету и другим свойствам они похожи на соответствующие соли калия. Все соли аммония растворимы в воде, полностью диссоциируют в водном растворе. Соли аммония проявляют общие свойства солей. При действии щелочи выделяется газообразный аммиак. Все соли аммония при нагревании разлагаются. Получают их при взаимодействии NH3 или NH4OH с кислотами. Сильные электролиты (диссоциируют в водных растворах):

NH4Cl - NH4+ + Cl-

Разложение при нагревании:

а)если кислота летучая

NH4Cl > NH3^ + HCl

NH4HCO3 > NH3^ + Н2O+ CO2

б)если анион проявляет окислительные свойства

NH4NO3 > N2O^ + 2Н2O

(NH4)2Cr2O7 > N2^ + Cr2O3+ 4Н2O

С кислотами (реакция обмена):

NH4)2CO3 + 2НCl > 2NH4Cl + Н2O + CO2 ^

2NH4+ + CO32- + 2H+ + 2Cl- > 2NH4+ + 2Cl- + Н2O + CO2 ^

CO32- + 2H+ > Н2O + CO2 ^

C солями (реакция обмена):

(NH4)2SO4 + Ba(NO3)2 > BaSO4 v + 2NH4NO3

2NH4+ + SO42- + Ba2+ + 2NO3- > BaSO4 v + 2NH4+ + 2NO3-

Ba2+ + SO42- > BaSO4 v

Соли аммония подвергаются гидролизу (как соль слабого основания и сильной кислоты) — среда кислая:

NH4Cl + Н2O - NH4OH + HCl

NH4+ + Н2O - NH4OH + H+

При нагревании со щелочами выделяют аммиак (качественная реакция на ион аммония)

NH4Cl + NaOH > NaCl + NH3 ^ + Н2O

**18. Оксид азота(I)** (оксид диазота, закись азота, веселящий газ) — соединение с химической формулой N2O. При нормальной температуре это бесцветный негорючий газ с приятным сладковатым запахом и привкусом. Иногда называется «веселящим газом» из-за производимого им опьяняющего эффекта Закись азота получают нагреванием сухого нитрата аммония. Разложение начинается при 170 °C и сопровождается выделением тепла.

NH4NO3 > N2O^ + 2Y2O

Более удобным способом является нагревание сульфаминовой кислоты с 73%-ной азотной кислотой: NH2SO2OH + HNO3 (73 %) > N2O^ + SO2(OH)2 + H2O.

Относится к несолеобразующим оксидам. В нормальных условиях N2O химически инертен, при нагревании проявляет свойства окислителя:

N2O + H2 > N2^ + H2O;

N2O + C > N2^ + CO^.

При взаимодействии с сильными окислителями N2O может проявлять свойства восстановителя:

5N2О + 8KMnO4 + 7H2SO4 > 5Mn(NO3)2 + 3MnSO4 + 4K2SO4 + 7H2O.

При нагревании N2O разлагается: N2O > 2N2^ + O2^.

С водой не взаимодействует Используется в основном как средство для ингаляционного наркоза, в основном в сочетании с другими препаратами (из-за недостаточно сильного обезболивающего действия). В то же время это соединение можно назвать самым безопасным средством для наркоза, так как после его применения почти не бывает осложнений. Также иногда используется для улучшения технических характеристик двигателей внутреннего сгорания. NO — несолеобразующий оксид азота. Он представляет собой бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Сжижается с трудом; в жидком и твёрдом виде имеет голубой цвет. Оксид азота(II) — единственный из оксидов азота, который можно получить непосредственно из свободных элементов соединением азота с кислородом при высоких температурах (1200—1300 °C) или в электрическом разряде. В природе он образуется в атмосфере при грозовых разрядах:

N2 + O2 > 2NO — 180,9 кДж

NO можно получить по реакциям:

FeCl2 + NaNO2 + 2HCl > FeCl3 + NaCl + NO^ + H2O;

2HNO2 + 2HI > 2NO^ + I2v + 2H2O.

Промышленный способ основан на окислении аммиака при высокой температуре и давлении при участии Pt, Cr2O3 (как катализаторов):

4NH3 + 5O2 > 4NO + 6H2O.

При комнатной температуре и атмосферном давлении окисление NO кислородом воздуха происходит мгновенно:

2NO + O2 > 2NO2

Для NO характерны также реакции присоединения галогенов с образованием нитрозилгалогенидов, в этой реакции NO проявляет свойства восстановителя:

2NO + Cl2 > 2NOCl (нитрозилхлорид).

В присутствии более сильных восстановителей NO проявляет окислительные свойства:

2SO2 + 2NO > 2SO3 + N2^.

В воде NO мало растворим и с ней не реагирует, являясь несолеобразующим оксидом.

N2O3 — бесцветный газ (при н. у.), в твёрдом виде — синеватого цвета. Устойчив только при температурах ниже ?101 °C. Без примесей NO2 и NO существует только в твёрдом виде.

50%-ю азот кисл и твёрдый оксид мышьяка(III):

2HNO3 (50 %) + As2O3 > NO2^ + NO^ + HAsO3.

N2O3 образуется при охлаждении получающейся смеси газов Кислотный оксид. N2O3 подвержен термической диссоциации:

N2O3 - NO2 + NO.

При 25 °C содержание N2O3 в смеси газов составляет около 10,5 %. Жидкий оксид азота(III) синего цвета, он также частично диссоциирован. Являясь азотистым ангидридом, при взаимодействии с водой N2O3 даёт азотистую кислоту:

N2O3 + H2O - 2HNO2.

При взаимодействии с растворами щелочей образуются соответствующие нитриты:

N2O3 + 2KOH > 2KNO2 + H2O.

Применяется в лаборатории для получения азотистой кислоты и её солей. NO2 — газ, красно-бурого цвета, с характерным острым запахом. В обычном состоянии NO2 существует в равновесии со своим димером N2O4. Склонность к его образованию объясняется наличием в молекуле NO2 неспаренного электрона. При температуре ниже ?12 °C белые кристаллы состоят только из молекул N2O4, при температуре 140 °C диоксид азота состоит только из молекул NO2, он очень тёмного, почти чёрного цвета. В точке кипения NO2 представляет из себя красно-бурую жидкость, содержащую около 0,1 % NO2. В лаборатории NO2 обычно получают воздействием концентрированной азотной кислотой на медь: Cu + 4HNO3 (конц.) > Cu(NO3)2 + 2NO2^ + 2H2O. Также его можно получить термическим разложением нитрата свинца, однако при проведении реакции следует соблюдать осторожность: 2Pb(NO3)2 > 2PbO + 4NO2^ + O2^. Он взаимодействует с неметаллами (фосфор, сера и углерод горят в нём). В этих реакциях NO2 — окислитель:

2NO2 + 2C > 2CO2^ + N2^;

10NO2 + 8P > 4P2O5 + 5N2^ (10NO2 + 2P4 > 2P4O10 + 5N2^);

Окисляет SO2 в SO3 — на этой реакции основан нитрозный метод получения серной кислоты:

SO2 + NO2 > SO3 + NO^.

При растворении оксида азота(IV) в воде образуются азотная и азотистая кислоты (реакция диспропорционирования): 2NO2 + H2O - HNO3 + HNO2.

Поскольку азотистая кислота неустойчива, при растворении NO2 в тёплой воде образуются HNO3 и NO:

3NO2 + H2O > 2HNO3 + NO^.

Если растворение проводить в избытке кислорода, образуется только азотная кислота (NO2 проявляет свойства восстановителя): 4NO2 + 2H2O + O2 - 4HNO3.

При растворении NO2 в щелочах образуются как нитраты, так и нитриты:

2NO2 + 2KOH > KNO3 + KNO2 + H2O.

 Применение.

В производстве серной и азотной кислот, в качестве окислителя в жидком ракетном топливе и смесевых взрывчатых веществах. N2O5 — бесцветные, очень летучие кристаллы. Крайне неустойчив. Получают:

1) Путём дегидратации азотной кислоты HNO3 посредством P2O5:

2HNO3 + P2O5 > 2HPO3 + N2O5;

12HNO3 + P4O10 > 4H3PO4 + 6N2O5;

2) Пропуская сухой хлор над сухим нитратом серебра:

4AgNO3 + 2Cl2 > 4AgCl + 2N2O5 + O2^;

3) Путём взаимодействием оксида азота(IV) с озоном:

2NO2 + O3 > N2O5 + O2^.

Разложение происходит со взрывом, чаще всего — без видимых причин:

2N2O5 > 4NO2^ + O2^ + Q.

Растворяется в воде с образованием азотной кислоты (обратимая реакция):

N2O5 + H2O - 2HNO3.

Растворяется в щелочах с образованием нитратов:

N2O5 + 2NaOH > 2NaNO3 + H2O.

Вредное воздействие

Оксиды азота, улетучивающиеся в атмосферу, представляют серьезную опасность для экологической ситуации, так как способны вызывать кислотные дожди, а также сами по себе являются токсичными веществами, вызывающими раздражение слизистых оболочек.

**19. HNO3, кислородосодержащая одноосновная сильная кислота.** Твёрдая азотная кислота образует две кристаллические модификации с моноклинной и ромбической решётками. Азотная кислота смешивается с водой в любых соотношениях. В водных растворах она практически полностью диссоциирует на ионы. Получается при каталитическом окислении синтетического аммиака на платино-родиевых катализаторах (метод Габера) до смеси оксидов азота (нитрозных газов), с дальнейшим поглощением их водой 4NH3 + 5O2 (Pt) > 4NO + 6H2O

2NO + O2 > 2NO2 4NO2 + O2 + 2H2O > 4HNO3 Концентрация полученной таким методом азотной кислоты колеблется, в зависимости от технологического оформления процесса от 45 до 58 %. Впервые азотную кислоту получили алхимики, нагревая смесь селитры и железного купороса:

4KNO3 + 2(FeSO4 · 7H2O) (t°) > Fe2O3 + 2K2SO4 + 2HNO3^ + NO2^ + 13H2O

Чистую азотную кислоту получил впервые Иоганн Рудольф Глаубер, действуя на селитру концентрированной серной кислотой:

KNO3 + H2SO4(конц.) (t°) > KHSO4 + HNO3^

Дальнейшей дистилляцией может быть получена т. н. «дымящая азотная кислота», практически не содержащая воды. Применение:

. в производстве минеральных удобрений;

. в военной промышленности;

. в фотографии — подкисление некоторых тонирующих растворов;

. в станковой графике — для травления печатных форм (офортных досок, цинкографических типографских форм и магниевых клише).

 Свойства

1.Разбавленная азотная кислота проявляет все свойства сильных кислот, в водных растворах она диссоциирует по следующей схеме:

HNO3 H+ + NO3–,

безводная кислота: 2HNO3® NO2+ + NO3–+ H2O.

Постепенно, особенно на свету или при нагревании азотная кислота разлагается, при хранении раствор становится коричневатым из-за диоксида азота: 4HNO3 4NO2 + 2H2O + O2.

2.Азотная кислота взаимодействует почти со всеми металлами.Разбавленная азотная кислота со щелочными и щелочноземельными металлами, а также с железом и цинком образует соответствующие нитраты, нитрат аммония или гемиоксид азота в зависимости от активности металла и воду: 4Mg + 10HNO3® 4Mg(NO3)2 + N2O + 5H2O,

С тяжелыми металлами разбавленная кислота образует соответствующие нитраты, воду и выделяется оксид азота, а в случае более сильного разбавления азот:

5Fe + 12HNO3(оч. разб.)®5Fe(NO3)3 + N2+ 6H2O,

3Cu + 8HNO3® 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O.

Концентрированная азотная кислота при взаимодействии со щелочными и щелочными металлами образует соответствующие нитраты, воду и выделяется гемиоксид азота:

8Na + 10HNO3® 8NaNO3 + N2O + 5H2O.

Такие металлы как железо, хром, алюминий, золото, платина, иридий, тантал концентрированная кислота пассивирует, т.е. на поверхности металла образуется пленка оксидов не проницаемая для кислоты. Другие тяжелые металлы при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой образуют соответствующие нитраты, воду и выделяется оксид или диоксид азота:

3Hg + 8HNO3(хол.)®3Hg(NO3)2 + 2NO + 4H2O,

Hg + 4HNO3(гор.)®Hg(NO3)2 + 2NO2+ 2H2O,

Ag + 2HNO3® AgNO3 + NO2+ 2H2O.

3.Азотная кислота способна растворить золото, платину и другие благородные металлы, но в смеси с соляной кислотой. Их смесь в отношении три объема концентрированной соляной кислоты и один объем концентрированной азотной кислоты называют “царской водкой”. Действие царской водки заключается в том, что азотная кислота окисляет соляную до свободного хлора, который соединяется с металлами:

HNO3 + HCl ® Cl2 + 2H2O + NOCl,

2NOCl ® 2NO + Cl2.

Царская водка способна растворить золото, платину, родий, иридий и тантал, которые не растворяются ни в азотной, а уж тем более соляной кислоте:

Au + HNO3 + 3HCl ® AuCl3 + NO + 2H2O,

HCl + AuCl3® H[AuCl4];

3Pt + 4HNO3 + 12HCl ® 3PtCl4 + 4NO + 8H2O,

2HCl + PtCl4® H2[PtCl6].

4.Неметаллы также окисляются азотной кислотой до соответствующих кислот, разбавленная кислота выделяет оксид азота: 3P + 5HNO3 + 2H2O ® 3H3PO4 + 5NO ,

концентрированная кислота выделяет диоксид азота: S + 6HNO3® H2SO4 + 6NO2+ 2H2O,

азотная кислота способна также окислять некоторые неорганические соединения:

3H2S + 8HNO3® 3H2SO4 + 8NO + 4H2O.

HNO2 — слабая одноосновная кислота, существует только в разбавленных водных растворах, окрашенных в слабый голубой цвет, и в газовой фазе. Соли азотистой кислоты называются нитритами или азотистокислыми. Нитраты гораздо более устойчивы, чем HNO2, все они токсичны. В газовой фазе планарная молекула азотистой кислоты существует в виде двух конфигураций цис- и транс-. При комнатной температуре преобладает транс-изомер

Хим. св-ва

В водных растворах существует равновесие: 2HNO2 - N2O3 + H2O - NO^ + NO2^ + H2O

При нагревании раствора азотистая кислота распадается с выделением NO и NO2:

3HNO2 - HNO3 + 2NO^ + H2O.

HNO2 немного сильнее уксусной кислоты. Легко вытесняется более сильными кислотами из солей:

H2SO4 + Ba(NO2)2 > BaSO4v + HNO2.

Азотистая кислота проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. При действии более сильных окислителей (Н2О2, КМпО4) окисляется в HNO3:

2HNO2 + 2HI > 2NO^ + I2v + 2H2O;

5HNO2 + 2HMnO4 > 2Mn(NO3)2 + HNO3 + 3H2O;

HNO2 + Cl2 + H2O > HNO3 + 2HCl. Азотистая кислота применяется для диазотирования первичных ароматических аминов и образования солей диазония. Нитриты применяются в органическом синтезе при производстве органических красителей. Получение:

N2O3 + H2O 2HNO2,

NaNO2 + H2SO4 (0° C)® NaHSO4 + HNO2

AgNO2 + HCl ® AgCl + HNO2

Свойства солей

Все нитраты хорошо растворимы в воде. С повышением температуры их растворимость сильно увеличивается. При нагревании нитраты распадаются с выделением кислорода. Нитраты аммония, щелочных и щелочноземельных металлов называют селитрами, например NaNO3 - натриевая селитра (чилийская селитра), KNO3 - калиевая селитра, NH4NO3 - аммиачная селитра. Нитраты получают действием азотной кислоты HNO3 на металлы, оксиды, гидроксиды, соли. Практически все нитраты хорошо растворимы в воде. Нитраты устойчивы при обычной температуре. Они обычно плавятся при относительно низких температурах (200—600°C), зачастую с разложением. Нитраты щелочных металлов разлагаются до нитритов с выделением кислорода (а при длительном нагревании ступенчато разлагаются на оксид металла, молекулярные азот и кислород, ввиду чего являются хорошими окислителями). Нитраты металлов средней активности разлагаются при нагревании до оксидов металлов с выделением диоксида азота и кислорода.

Нитраты самых малоактивных металлов (благородные металлы) разлагаются в основном до свободных металлов с выделением диоксида азота и кислорода. Нитраты являются достаточно сильными окислителями в твёрдом состоянии (обычно в виде расплава), но практически не обладают окислительными свойствами в растворе, в отличие от азотной кислоты. Нитриты. Нитрит — соль азотистой кислоты HNO2. Нитриты термически менее устойчивы, чем нитраты . Применяются в производстве азокрасителей и в медицине

**20. Пары оксида фосфора(V)** имеют состав P4O10. Твердый оксид склонен к полиморфизму. Существует в аморфном стекловидном состоянии и кристаллическом. Для кристаллического состояния известны две метастабильные модификации пентаоксида фосфора — гексагональная Н-форма и орторомбическая О-форма, а также одна стабильная орторомбическая О-форма. Молекулы P4O10 (Н-форма) построены из 4 групп PO4 в виде тетраэдра, вершины которого занимают атомы фосфора, 6 атомов кислорода располагаются вдоль ребер, а 4 — по оси третьего порядка тетраэдра. Эта модификация легко возгорается (360оС) и активно взаимодействует с водой. Другие модификации имеют слоистую полимерную структуру из тетраэдров PO4, объединенные в 10-членные (О-форма) и 6-членные (О'-форма) кольца. Эти модификации имеют более высокую температуру возгонки (~580оС) и менее химически активны. H-форма переходит в О-форму при 300—360 оC. P4O10 очень активно взаимодействует с водой (H-форма поглощает воду даже со взрывом), образуя смеси фосфорных кислот, состав которых зависит от количества воды и других условий:

P4O10 + 6H2O (ж) > 4H3PO4 (-177 кДж)

Он также способен извлекать воду из других соединений, представляя собой сильное дегидратирующее средство:

2HNO3 + P2O5 > 2HPO3 + N2O5;

4HClO4 + P4O10 > (НРО3)4 + 2Cl2O7.

Оксид фосфора(V) широко применяется в органическом синтезе. Он реагирует с амидами, превращая их в нитрилы:

P4O10 + RC(O)NH2 > P4O9(OH)2 + RCN

Карбоновые кислоты переводит в соответствующие ангидриды:

P4O10 + RCO2H > P4O9(OH)2 + [RC(O)]2O

Также взаимодействует со спиртами, эфирами, фенолами и другими органическими соединениями. При этом происходит разрыв связей P—О—P и образуются фосфорорганические соединения. Реагирует с NH3 и с галогеноводородами, образуя фосфаты аммония и оксигалогениды фосфора:

 P4O10 + 8PCl3 + O2 > 12Cl3PO

При сплавлении P4O10 с основными оксидами образует различные твердые фосфаты, природа которых зависит от условий реакции. Оксид фосфора (III) Р2O3 (Р4О6) — воскообразная кристаллическая масса, плавящаяся при 23,8°С, хорошо растворим в органических растворителях. Очень ядовит. Получают при горении фосфора в условиях ограниченного доступа кислорода:

 4Р+3O2=2Р2О3

По химическим свойствам Р2О3 является кислотным оксидом: при взаимодействии с водой при комнатной температуре образует фосфористую кислоту:

Р2O3+3Н2O=2Н3РO3

Но достаточно небольшого нагревания, чтобы вместо гидратации шел окислительно-восстановительный процесс:

В реакции с щелочами образует соли: 4NaOH+Р2О3=2Na2HPO3+Н2О

Оксид фосфора (III) обладает восстановительными свойствами: окисляется кислородом до Р2О5: Р2O3+O2=Р2O5

Строение молекулы - тетраэдрическое. Фосфорноватистая кислота H3PO2 — сильная одноосновная кислота. Бесцветное твердое вещество, растворимое в воде, спиртах и диоксане.Фосфорноватистую кислоту получают по в две стадии. На первой стадии белый фосфор обрабатывается растовором щелочи:

2Р4(белый) + 3Ва(ОН)2 + 6H2O > 2РH3 + 3Ва(Н2PO2)2

И затем выделяют кислоту, обрабатывая ее соль более сильной кислотой:

Ва(Н2PO2)2 + H2SO4 > BaSO4 + 2H3PO2

Соли фосфорноватистой кислоты называются гипофосфитами. Они хорошо растворимы в воде. Гипофосфиты и фосфорноватистая кислота являются энергичными восстановителями, особенно в кислой среде. Наибольшее практическое значение имеет их способность восстанавливать растворенные соли некоторых металлов (Ni, Сu и др.) до свободного металла. Сама кислота H3PO2 при этом окисляется до фосфористой кислоты H3РО3:

Ni2+ + 2H2PO2– + 2H2O > Ni0 + 2H2PO3– + Н2 + 2H+

Соли фосфорноватистой кислоты также используются для приготовления лекарственных препаратов. H3PO3, средняя двухосновная кислота.Безводная фосфористая кислота – бесцветные гигроскопичные кристаллы. Фосфористая кислота является кислотой средней силы При нагревании до 250°С безводная фосфористая кислота разлагается на фосфорную кислоту и фосфин, а водные её растворы – на фосфорную кислоту и водород.

4H3РО3 > 3H3PO4 + РH3

Фосфористая кислота легко окисляется галогенами, оксидами азота и пр. до фосфорной кислоты. Соли фосфористой ксилоты называются фосфитами. Большинство фосфитов мало растворимо в воде. Фосфористая кислота и её соли являются сильными восстановителями. Однако активные металлы в кислом растворе восстанавливают H3РО3 до РH3 Ортофосфорная - неорганическая кислота с химической формулой H3PO4, которая при стандартных условиях представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. При температуре выше 213 °C она превращается в пирофосфорную кислоту H4P2O7. Очень хорошо растворима в воде. H3PO4 — трехосновная кислота средней силы. При взаимодействии с очень сильной кислотой, например НClO4, фосфорная кислота проявляет признаки амфотерности — образуются соли фосфорила, например [Р(ОН)4]·(ClO4). Отличительной реакцией ортофосфорной кислоты от других фосфорных кислот является реакция с нитратом серебра — образуется жёлтый осадок:

Н3РО4 + 3AgNO3 = Ag3PO4 + 3HNO3

Качественной реакцией на ион РО43- является образование ярко-жёлтого осадка молибденофосфата аммония:

H3PO4 + 12(NH4)2MoO4 + 2HNО3 = (NH4)3PMo12O40·6H2O + 21NH4NO3 + 6Н2О

Соли фосфорной кислоты называются фосфатами. Фосфорная кислота образует одно-, двух- и трехзамещенные соли.

Н3РО4 + NaOH = NaH2PO4 + H2O (дигидрофосфат натрия)

H3PO4 + 2NaOH = Na2HPO4 + 2H2O (гидрофосфат натрия)

H3PO4 + 3NaOH = Na3PO4 + 3H2O (фосфат натрия)

Дигидрофосфаты (однозамещенные фосфаты) имеют кислую реакцию, гидрофосфаты (двузамещенные фосфаты) — слабощелочную, средние (трехзамещенные фосфаты, или просто фосфаты) — щелочную.

Дигидрофосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все гидрофосфаты и фосфаты растворимы мало. Прокаливание солей приводит к следующим превращениям:

NaH2PO4 = NaPO3 + H2O

2Na2HPO4 = Na4P2O7 + H2O

Фосфаты при прокаливании не разлагаются, исключение составляет (NH4)3PO4.

Органические фосфаты играют очень важную роль в биологических процессах. Фосфаты сахаров участвуют в фотосинтезе. Нуклеиновые кислоты также содержат остаток фосфорной кислоты.

**21.Фосфорную кислоту получают из фосфорита**:

Ca3(PO4)2+3H2SO4=3CaSO4+2H3PO4

Можно получить гидролизом пентахлорида фосфора: PCl5+4H2O=H3PO4+5HCl

Или взаимодействием с водой оксид фосфора(V), полученного сжиганием фосфора в кислороде:

P2O5+3H2O=2H3Po4

С водой реакция идет очень бурно, поэтому оксид фосфора(V) обрабатывают нагретым до 200° С концентрированным раствором ортофосфорной кислоты. Используется при пайке в качестве флюса (по окисленой меди, по чёрному металлу, по нержавеющей стали), для исследований в области молекулярной биологии. Применяется также для очищения от ржавчины металлических поверхностей. Образует на обработанной поверхности защитную плёнку, предотвращая дальнейшую коррозию. Ортофосфорная кислота зарегистрирована в качестве пищевой добавки E338. Применяется как регулятор кислотности в газированных напитках. Применение ортофосфорной кислоты в сельском хозяйстве. в звероводстве (в частности, при выращивании норок) используют выпойку р-ра ортофосфорной кислоты для профилактики повышенного рН желудка и мочекаменной болезни. Все дигидрофосфаты хорошо расторимы, а гидро - и фосфаты - как правило, хуёво, ибо это соли щелочных металлов. В водных расворах эти соли гидролизируются. И создают в р-рах щёлочную среду. Ионы Н2РО4- и НРО4- образуют фосфатную буферную систему крови, которая поддерживает постоянное значение рН в крови. в плазме - 7.4, в эритроцитах - 7.25 В основе действия - кислотно-основное равновесие

Н2РО4+Н2О=НРО4+Н3О

Фосфатная буферная система крови имеет более высокую ёмкость по кислоте

**22. Углерод** существует во множестве аллотропных модификаций с очень разнообразными физическими свойствами. Разнообразие модификаций обусловлено способностью углерода образовывать химические связи разного типа. Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов — 12С (98,892 %) и 13С (1,108 %) и одного радиоактивного изотопа 14С (?-излучатель, Т?= 5730 лет), сосредоточенного в атмосфере и верхней части земной коры. Аллотропнеые модификации: графит алмаз карбин лонсдейлит фуллерены углеродные нанотрубки графен аморфный углерод уголь техуглерод сажа Полиморфизм - способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами при одном и том же химическом составе. Типичный пример полиморфных форм - модификации углерода (алмаз, лонсдейлит, графит, карбины и фуллерены), которые резко различаются по свойствам. Наиболее стабильной формой существования углерода является графит, однако и другие его модификации при обычных условиях могут сохраняться сколь угодно долго. При высоких температурах они переходят в графит. В случае алмаза это происходит при нагревании выше 1000 oС в отсутствие кислорода. Обратный переход осуществить гораздо труднее. Необходима не только высокая температура (1200-1600 oС), но и гигантское давление - до 100 тысяч атмосфер. Превращение графита в алмаз проходит легче в присутствии расплавленных металлов (железа, кобальта, хрома и других). Монооксид. Молекула CO, так же, как и изоэлектронная ей молекула азота, имеет тройную связь. Так как эти молекулы сходны по строению, то и свойства их также схожи — очень низкие температуры плавления и кипения, близкие значения стандартных энтропий и т. п. В рамках метода валентных связей строение молекулы CO можно описать формулой :C?O:, причём третья связь образована по донорно-акцепторному механизму, где углерод является акцептором электронной пары, а кислород — донором.

1. Образуется при горении углерода или соединений на его основе (например, бензина) в условиях недостатка кислорода:

2C + O2 > 2CO^ (тепловой эффект этой реакции 22 кДж),

2. или при восстановлении диоксида углерода раскалённым углём:

CO2 + C - 2CO^ (?H=172 кДж, ?S=176 Дж/К).

1. Разложение жидкой муравьиной кислоты под действием горячей концентрированной серной кислоты, либо пропуская муравьиную кислоту над оксидом фосфора P2O5.
2. Схема реакции: HCOOH >(t, H2SO4) H2O + CO^

Можно также обработать муравьиную кислоту хлорсульфоновой. Эта реакция идёт уже при обычной температуре по схеме: HCOOH + ClSO3H > H2SO4 + HCl + CO^.

2. Нагревание смеси щавелевой и концентрированной серной кислот. Реакция идёт по уравнению: H2C2O4 >(t, H2SO4) CO^ + CO2^ + H2O.

Угарный газ очень опасен, так как не имеет запаха и вызывает отравление и даже смерть. Признаками отравления служат головная боль, головокружение и потеря сознания. Токсическое действие монооксида углерода основано на том, что он связывается с гемоглобином крови прочнее, чем кислород (при этом образуется карбоксигемоглобин), таким образом, блокируя процессы транспортировки кислорода и клеточного дыхания.

Хим. св-ва

CO + Cl2 > COCl2

(FCO)2O2 + 2KI > 2KF + I2 + 2CO2^

SO2 + 2CO > 2CO2 + S

CO + KOH > HCOOK

Диоксид углерода.

Плотность при нормальных условиях 1,98 г/л. При атмосферном давлении диоксид углерода не существует в жидком состоянии, переходя непосредственно из твёрдого состояния в газообразное. Твёрдый диоксид углерода называют сухим льдом. При повышенном давлении и обычных температурах углекислый газ переходит в жидкость, что используется для его хранения. По химическим свойствам диоксид углерода относится к кислотным оксидам. При растворении в воде образует угольную кислоту. Реагирует со щёлочами с образованием карбонатов и гидрокарбонатов. Вступает в реакции электрофильного замещения (например, с фенолом — реакция Кольбе) и нуклеофильного присоединения (например, с магнийорганическими соединениями).

**23. Взаимодействие CO2 с водой**. Угольная кислота и ее соли. Природные карбонаты. Карбонатная буферная система.

CO2 + H2O = H2CO3

Угольная кислота проявляет свойства слабой двухосновной кислоты.

Она образует ряд солей: средние - карбонаты (Na2CO3) и кислые - гидрокарбонаты (NaHCO3). В воде карбонат-ионы гидролизуются, создавая щелочную среду. Так, рН 0,1 М раствора Na2CO3 равен 10,3. Гидрокарбонаты щелочных металлов также гидролизуются, но в меньшей степени; рН 0,1 М раствора NaHCO3 равен 8,3. Карбонаты широко распространены в природе, например: кальцит СаСО3, магнезит MgCO3, сидерит FeCO3, витерит ВаСО3, баритокальцит BaCa(CO3)2 и др. Существуют и минералы, представляющие собой основные карбонаты, например, малахит CuCO3·Cu(ОН)2. Гидрокарбонаты натрия, кальция и магния встречаются в растворённом виде в минеральных водах, а также, в небольшой концентрации, во всех природных водах, кроме атмосферных осадков и ледников. Гидрокарбонаты кальция и магния обуславливают так называемую временную жёсткость воды. При сильном нагревании воды (выше 60°C) гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются на углекислый газ и малорастворимые карбонаты, которые выпадают в осадок на нагревательных элементах, дне и стенках посуды, внутренних поверхностях баков, бойлеров, труб, запорной арматуры и т.д., образуя накипь. Для плазмы крови самая важная буферная система - это карбонатная (она состоит из гидрокарбоната натрия NaHCO3 и угольной кислоты H2CO3). Карбонатная буферная система хорошо справляется с регулированием кислотности крови. Если в кровь поступает повышенное количество молочной кислоты, которая образуется в мышцах из глюкозы при напряженной физической работе, то она нейтрализуется. Получается угольная кислота, которая удаляется в виде газообразного диоксида углерода, уходящего с дыханием через легкие.

**24. По распространенности в природе кремний занимает второе место**.

Его особенно много в земной коре - 27,6 мас.% в виде смеси различных соединений кремния с кислородом и другими элементами. Часто встречается и свободный оксид кремния SiO2 в виде песка. В живых организмах содержание кремния незначительно - 0,15 мас.% в растениях и 1\*10-5 мас.% в животных. В зависимости от условий получения простое вещество - кремний - может иметь различный внешний вид, но одинаковую кристаллическую структуру. Кремний может представлять собой бурый порошок или темно-серое компактное вещество с металлическим блеском. Он довольно тверд, хрупок, хорошо проводит тепло, обладает полупроводниковыми свойствами. Химическая активность кремния зависит от его дисперсности. Чем меньше размеры кристаллов, тем легче он вступает во взаимодействие с другими веществами. Мелкодисперсный кремний окисляется фтором, подобно углероду, при комнатной температуре, а хлором и кислородом - при 400-600 градусах Цельсия:

Si + 2F2 = SiF4

Si + 2CI2 = SiCI4

Si + O2 = SiO2.

С углеродом и бором при 2000 С кремний образует карбид кремния SiC и бориды B3Si и B6Si, соответственно. Кремний растворяется во многих расплавленных металлах, причем с некоторыми из них он не реагирует (Zn, As, Sn, Pb и др.), а с некоторыми Mg, Ca, Fe, Cu и др.) образует силициды: 2Mg + Si = Mg2Si.

Si + 4HF = SiF4 + 2H2

С кислотами-неокислителями он не взаимодействует и растворяется только в смеси HNO3 и HF: азотная кислота окисляет кремний, а плавиковая переводит нерастворимые продукты окисления в устойчивый комплексный ион - гексафторосиликат: 3Si + 4HNO3 + 18HF = 3H2[SiF6] + 4NO + 8H2O. В растворах щелочей кремний энергично растворяется даже на холоду, образуя соли кремниевой кислоты - силикаты: Si + 2NaOH + H2O =Na2SiO3 + 2H2O.

В промышленных масштабах кремний получают восстановлением SiO2 коксом или древесным углем в электропечах при температуре 1500 С: SiO2 + 2C = Si + 2CO.

В лаборатории кремний получают восстановлением SiO2 магнием: SiO2 + 2Mg = 2MgO + Si.

Кремний высокой чистоты, пригодный для изготовления полупроводниковых материалов, получают либо восстановлением водородом SiCI4 и SiBr4, либо термическим разложением SiI4 и SiH4. Оксид кремния(IV) SiO2 - диоксид кремния, кремнезем - наиболее устойчивое соединение кремния. Кремнезем всех модификаций полимерен, он построен из тетраэдров [SiO4]. Каждый атом кремния в кристалле SiO2 окружен 4 атомами кислорода. Тетраэдры связаны друг с другом вершинами и образуют трехмерный каркас. Взаимное расположение тетраэдров в пространстве определяет ту или иную модификацию кремнезема: кварц, кристобалит или тридимит. В воде все модификации SiO2 практически нерастворимы. Химическая активность SiO2 невелика и возрастает от кварца к кристобалиту. Энергично с SiO2 взаимодействует фтор, газообразный HF и плавиковая кислота:

SiO2 + 2F2 = SiF4 + O2

SiO2 + 4HF(газ) = SiF4 + 2H2O

SiO2 + 6HF(раствор) = H2[SiF6] + 2H2O.

Кислоты и царская водка на него не действуют. В щелочных растворах, особенно при нагревании, SiO2 легко растворяется, образуя соли - силикаты: SiO2 + 2NaOH = Na2SiO3 + H2O или SiO2 + 4NaOH = Na4SiO4 + 2H2O. Следовательно, SiO2 обладает кислотными свойствами. SiO2 с водой не реагирует, поэтому кремниевую кислоту можно получить косвенным путем - взаимодействием силикатов с кислотами: Na2SiO3 + 2HCI = H2SiO3 + 2NaCI.

Образующаяся кремниевая кислота выпадает из раствора в виде студенистого осадка или образует коллоидный раствор. Состав кислоты описывается формулой xSiO2\*yH2O. При х=y=1 кислота называется метакремниевой H2SiO3, при y=2 - ортокремниевой H4SiO4. При х>1 кислоты называются поликремниевыми. Все кремниевые кислоты являются очень слабыми. Соли кремниевых кислот - силикаты - неокрашены, тугоплавки и практически не растворимы в воде. Силикаты натрия называют "растворимым стеклом", а их водные растворы - "жидким стеклом". При растворении силикаты натрия гидролизуются. Силикаты очень широко распространены в природе - это почти все горные породы, входящие в состав земной коры. Состав многих из них можно описать формулой хЭ2O3\*ySiO2\*zH2O. Важнейшими соединениями этого типа являются алюмосиликаты (Э=AI), особенно относящиеся к группе полевых шпатов, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Основные представители - ортоклаз K2O\*AI2O3\*6SiO2, альбит Na2o\*AI2O3\*6SiO2, анорит Cao\*AI2O3\*2SiO2. Под действием воды и углекислого газа природные силикаты и алюмосиликаты постепенно разрушаются, растворимые продукты уносятся в океан, а нерастворимые (кварц, каолин) остаются на месте. Они составляют основу обычных глин. Силикагель представляет собой высушенный гель, образующийся из пересыщенных растворов кремниевых кислот (nSiO2·mH2O) при pH > 5—6. Получается при подкислении растворов силикатов щелочных металлов с последующей промывкой и высушиванием образовавшегося геля:

Na2SiO3 + 2HCl = 2NaCl + H2SiO3

H2SiO3 = SiO2 + H2O.

Силикагель используется как адсорбент в хроматографии, как поглотитель водяных паров (осушитель) и органических растворителей (например, в осушителях сжатого воздуха, адсорбционной очистки неполярных жидкостей; для разделения спиртов, аминокислот, витаминов, антибиотиков и др.). Крупнопористые силикагели применяются как носители катализаторов. Также силикагель хорошо адсорбирует ядра радона-222 (и его изотопов). Силикагель широко используется для производства наполнителей для кошачьих туалетов.

**25. В обычных условиях олово существует** в виде b-модификации (белое олово), устойчивый выше 13,2 С; это серебристо-белый металл. При охлаждении белое олово переходит в а-модификацию (серое олово). Такой переход сопровождается увеличением удельного объема на 25%, в связи с чем олово рассыпается в порошок. Свинец - темно-серый металл. А-олово - полупроводник, b-олово и свинец - металлы. Наиболее характерная степень окисления свинца - +2, олово более устойчиво в степени окисления +4. Оксид олова(II) SnO имеет черный цвет. Амфотерен, преобладают основные свойства; растворяется в кислотах с образованием солей Sn2+; в кислых растворах - восстановитель, окисляется до Sn4+; на воздухе выше 400 °С окисляется до SnO2; без доступа О2 выше 180°С диспропорционирует на SnO2 и Sn. Получают SnO разложением SnO2, гидроксида, оксалата или некоторых других солей Sn2+ в вакууме, атмосфере N2 или другого инертного газа, а также окислением Sn. Используют SnO для получения солей Sn2+, как катализатор реакций замещения и гидролиза, черный пигмент в производстве стекла, восстановитель в металлургии.Оксид олова(IV) SnO2 - бесцветный, не растворим в воде; устойчив в водных растворах кислот, солей, щелочей, различных восстановителей. При сплавлении со щелочами и карбонатами образует станнаты М2[Sn(OH)6]; при нагревании в присутствии восстановителей превращается в металл. В природе SnO2 - минерал касситерит (оловянный камень). Поликристаллический SnO2 получают прокаливанием солей Sn(IV) на воздухе, осаждением оловянных кислот из растворов солей Sn и их последующем прокаливанием на воздухе при температурах до 1230°С. Используют SnO2 в виде порошков и керамики в производстве прозрачных, электропроводящих и теплоотражающих материалов, как белый пигмент в производстве стекла и жаропрочных эмалей и глазурей, катализатор реакций замещения и гидролиза. Тонкие пленки SnO2, нанесенные на стеклянные или полиэтиленовые подложки, используют в качестве антиобледенителей в самолетах, автомобилях и др. транспортных средствах, теплоизолирующих окон в помещениях, обогреваемых солнечным светом, прозрачных проводящих покрытий в электронных приборах. Касситерит - сырье в производстве Sn. Гидраты олова оксидов - SnO·H2O, или гидроксид Sn(OH)2, SnO2·xH2O, или оловянные кислоты, образуются при щелочном гидролизе SnCl2 и SnCl4. SnO·H2O-бесцветное аморфное вещество, с растворами щелочей образует станнаты (II) M[Sn(OH)3], быстро разлагающиеся на станнаты (IV) M2[Sn(OH)6] и Sn, что используется при нанесении покрытий из олова. Оксид РbО существует в двух модификациях: низкотемпературной - a-РbО (минерал глет) и высокотемпературной - b-РbО (минерал массикот). Их составы могут отклоняться от стехиометрических. Полиморфный переход b:a протекает медленнее, чем a:b, поэтому b-РbО может существовать при комнатной температуре в стабильном состоянии, но при растирании переходит в a-PbO. На воздухе при 540°С РbО окисляется до Рb3О4, при 330°С - до Рb12О19, при 370°С - до Рb12О17, а в среде Н2 или СО восстанавливается до металла. Растворимость (% по массе) в воде при 20°С: a-РbО - 0,6·10 -3, b-PbО - 1,2·10-3. Хорошо растворим в HNО3 и растворе НСlО4, хуже - в соляной и серной кислотах из-за образования плохо растворимых РbСl2 и PbSO4. Растворим в растворах щелочей, образуя гидроксоплюмбаты(II), например Na2[Pb(OH)4]. Получают РbО кипячением Рb(ОН)2 в растворе NaOH, причем при большом избытке щелочи получают a-PbO, а при меньшем - b-РbО. При длительном кипячении происходит переход b:a. b-РbО получают: термическим разложением РbСО3 или Pb(NO3)2, окислением расплава Рb (650-700°С) в потоке О2 или воздуха, окислением паров свинецорганических соединений (так получают наиболее чистый продукт), РbО применяют в производстве сурика, др. соединений Рb, свинцовых стекол (хрусталь, флантглас) и глазурей, при росписи стекла и фарфора, при изготовлении олиф. Его используют в качестве фоточувствительного материала в видиконах. РbО2 практически не растворим в воде, растворим в растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов(IV), например Nа2[Рb(ОН)6]; при сплавлении с основными оксидами образует плюмоаты типа Na4PbO4; сильный окислитель: при нагревании с H2SO4 реагирует с выделением О2, а с соляной - Сl2, при растирании с S или красным P воспламеняется. Получают РbО2 окислением Рb(ОСООСН3)2 хлорной известью, электрохимическим окислением солей Рb(II), разложением Рb3О4 в HNО3. Используют РbО2 в свинцовых аккумуляторах и как окислитель (например, как компонент головок спичек). Соли Pb(IV) могут быть получены электролизом подкисленных H2SO4 растворов солей Pb(II); важнейшие из них - свинца сульфат Pb(SO4)2 и ацетат Рb(ОСОСН3)4. Соли свинца легко гидролизуются. Рb - энергичный окислитель, поэтому, например, не существуют РbI4 и РbВr4. При взаимодействии оксидов Pb(IV) и Pb(II) с расплавами щелочей образуются соли - соответственно плюмбаты(IV) и плюмбиты(II), например Na2PbO3, Na2PbO2. Свинец медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей с выделением Н2 и образованием М4[Рb(ОН)6]. Соединения свинца ядовиты. Загрязнение свинцом наблюдается в районах его добычи, а также в местах переработки и автострад, особенно если еще используется этилированный бензин. Немало свинца оседает на дне озер в виде охотничьей дроби. Каждый год в Мировой океан со сточными водами попадает более полумиллиона тонн этого ядовитого металла.

 **26. Содержание бора в земной коре 5е-3 мас.%.** Он встречается в природе в виде кислородных соединений - боратов - производных борной кислоты. Наиболее известные минералы - гидроборацит, колеманит, инвоит (Са2В6О11\*11Н20). Бор является неметаллом, причём по своим химическим и физическим свойствам, а также по свойствам соединений, он больше похож на кремний, чем на другие элементы своей подгруппы (диагональное сходство). Много общего, например, имеет химия кислородных соединения В и Si: их оксиды и гидроксиды проявляют кислотные свойства; оба элемента склонны к образованию численных полимерных структур. С металлами бор и кремний образуют аналогичные соединения. Неметаллическая природа бора во многом обусловлена большой прочностью связи между валентными электронами и атомным ядром. Ковалентный радиус бора очень мал (0.091 им), а его первая энергия ионизации гораздо выше соответствующих величин для других элементов IIIА группы, поэтому бор в соединениях не может образовать катионы. Следствием высокой прочности связи электронов с ядром является наличие у бора полупроводниковых свойств, а также образование коваленгных связей в его соединениях с неметаллами. Бор имеет несколько аллотропных модификаций, две из которых кристаллические - ромбическая и тетрагональная, также имеется одна аморфная. Кристаллический бор тугоплавок, а по твёрдости уступает только алмазу. Кристаллический бор получается при термическом разложении диборана: В2Н6 = 2В + ЗН2 или при пиролизе летучего ВI3 или ВВr3 на раскалённой до 1000 - 1200°С танталовой проволоке в присутствии водорода: 2ВВr3 + ЗН2 = 2В + 6НВr.

Аморфный бор чаще всего получают по реакциям: В203 + 3Mg = 3MgO + 2В и 2ВСl3 + 3Zn = 3ZnCl2 + 2В.

Все аллотропные модификации бора, подобно кремнию, химически неактивны. При обычных условиях бор окисляется только фтором: 2В + 3F2 = 2BF3.

При высокой температуре бор окисляется галогенами, кислородом и азотом:

2В + ЗНаl - 2BHal3

4В + ЗO = 2В203

2В + 3S = B2S3

2В + N2 = 2BN.

При нагревании бор может восстанавливать неметаллы из их оксидов:

4В + 3Si02 = 2В203 + 3Si

2B + 3 H2O = B2O3 + 3H2.

Разбавленные кислоты-неокислители даже в кипящем состоянии не действуют на бор. Кислоты-окислители - азотная и концентрированная серная - медленно окисляют бор до борной кислоты: B + 3HNO3 = H3BO3 + 3NO2.

При сплавлении бор реагирует с большинством металлов, образуя бориды. например: 3Mg + 2В = MgiB2. Исключение составляют металлы подгруппы цинка, а также индий, таллий, олово, свинец и висмут. Реакция бора с кипяшей шелочью приводит к его постепенному растворению и образованию бората, причём кристаллический бор растворяется гораздо медленнее, чем аморфный:

2В + 2NaOH + 2H20 = 2NaBO2 - ЗН2.

Реакция бора с расплавом щелочи в присутствии окислителя идет гораздо быстрее: 2В + 2NaOH + NaC103 = 2NaBO2 + NaCl + H20.

Водородные соединения бора (бораны) довольно многочисленны. Подобно углеводородам, они образуют ряд насыщенных (предельных) боранов ВnН2n+2 и ряд ненасыщенных (непредельных) боранов ВnН2n. Низший боран имеет состав B2H6, а высшие бораны, известные к настоящему времени - B18H22 и В20Н26. Бораны получают действием кислот на бориды: MgB2 + 2Mg + 6HCl = 3MgCl2 + B2H6.

В промышленности В2Н6 синтезируют восстановлением трифторила бора твёрдым гидридом натрия при 180°С: 2BF(газ) + 6NaH(тв) = B2H6(газ) + 6NaF(тв). С увеличением числа атомов в молекуле закономерно растут температуры плавления и кипения боранов. В обычных условиях низшие бораны представляют собой бесцветные газы или летучие жидкости, а высшие - твёрдые вещества. Все они обладают неприятным запахом и очень ядовиты. По свойствам бораны сходны с силанами. Они разлагаются водой с выделением водорода:

B2H6 + 6Н20 = 2Н3В03 + 6Н2.

Бораны самовозгораются на воздухе и сгорают с выделением большого количества энергии, что позволяет использовать их в качестве ракетного топлива:

B2H6 + 302 = В203 + ЗН20 + 2025 кДж. Оксид бора В203 представляет собой стекловидное вешество, медленно переходящее в кристаллическое состояние. Он растворяется в воде с образованием ортоборной кислоты: В203 + ЗН20 = 2Н3В03.

Ортоборная кислота Н3В03 - белое кристаллическое вешество, имеющее слоистое строение. Молекулы Н3В03 связаны в плоские слои за счёт водородных связей. Растворимость Н3ВО3 в воде невелика, но с повышением температуры заметно возрастает: при 0°С она равна 2,6%, а при 100°С - 28,1%. Ортоборная кислота относится к очень слабым кислотам, константа диссоциации равна 7е-10. В отличие от других кислот, кислотные свойства Н3В03 обусловлены не отщеплением иона Н+, а присоединением гидроксид-иона ОН- воды:

Н3В03 + H2O = [B(OH)4]- + H+.

При нейтрализации Н3ВО3 раствором щёлочи образуются комплексные ионы - тетрагидроксобораты: Н3В03 + NaOH = Na[B(OH)4]. При избытке щёлочи в растворе получаются тетрабораты, которые кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов: 4Н3В03 + 2NaOH + ЗН20 = Na2B4O7\*10H2O. Тетрабораты можно получить и в результате твердофазной реакции: 4Н3В03 + 2NaOH = Na2B407 + 7H20 или 4Н3ВО3 + Na2C03 = Na2B407 + 6H20 + СО2.

Ортобораты (соли Н3В03) и метабораты (соли НВ02) получаются только в твердофазных реакциях, например при сплавлении оксидов бора и металла: В203 + 3Li20 = 2Li3BO3 или В203 + Li20 = 2LiBO2.

Орто- и метабораты в воде сильно гидролизуются, поскольку Н3В03 является очень слабой кислотой: Na3B03 + ЗН20 = 3NaOH + Н3В03.

Тетрабораты в водных растворах также гидролнзованы, причём продуктом гидролиза является борная кислота: Na2B407 + 7Н20 = 4H3BO3 + 2NaOH.

Наибольшее практическое значение среди боратов имеет бура Nа2В4О7\*10Н2О (декагидрат тетрабората натрия). Её используют геологи для анализа минералов в полевых условиях. Бура применяется и как антисептик. Фармакологическое действие её обу¬словлено гидролизом с выделением борной кислоты и щёлочи, которые вызывают свёртывание белков микробных клеток. В состав стоматологических паст и клеев входит NaB02. Оксид бора, борная кислота, бораты применяются для получения стекол, эмалей, глазури, огнестойких покрытий, флюсов. Своё применение бор находит также в атомной промышленности. Он входит в состав материалов, поглощающих нейтроны в устройствах для регулирования цепных реакций в атомных реакторах. Бор применяется как добавка к ракетному топливу, им насыщают поверхность стальных изделий для придания коррозионной стойкости (борирование). Бор используют как упрочнитель композиционных материалов, как легирующую добавку к жаростойким материалам.

**27. По распространённости алюминий занимает четвёртое** место после кислорода, водорода и кремния, причём основная его масса сосредоточена в алюмосиликатах. Из алюмосиликатов наиболее распространены полевые шпаты, слюды, каолин, цеолиты. В промышленности искусственно получают цеолиты, обладающие сквозными пустотами с диаметром от 3 до 13 А. Такие цеолиты используют как молекулярные сита: они поглощают только те молекулы, которые могут войти в эти пустоты. Молекулярные сита используют для разделения смесей углеводородов, очистки газов и жидкостей. При переходе от бора к апюминию происходит увеличение атомного радиуса и уменьшение потенциалов ионизации, а, следовательно, появляются металлические свойства. Алюминий - металл серебрисюго цвета мягкий, лёгкий и легкоплавкий (Тпл =660,4°С). Он имеет высокие механические и электрические характеристики. Кристаллическая структура Аl при обычном давлении - кубическая, с плотнейшей упаковкой атомов. Алюминий химически активен и на воздухе покрывается оксидной плёнкой Аl2О3, обладающей очень хорошим сцеплением с металлической поверхностью и высокой прочностью. Она защищает металл от химического воздействия, и поэтому большинство реакций с участием металлического алюминия проходит со скрытым (латентным) периодом, необходимым для разрушения плёнки или для диффузии реагентов через неё. Прочность оксида такова что, например, гранулированный алюминий не сплавляется в слиток даже при нагреве до 1200°С, так как каждая капля расплава окружена плотной плёнкой оксида. В мелкораздробленном состоянии (пудра) и при высокой температуре А1 сгорает в чистом кислороде с выделением большого количества теплоты: 4А1 + 302 = 2А1203; ?Н° = - 1676 кДж/моль. При нагревании алюминий реагирует с серой: 2AI + 3S = Al2S3. С фтором, хлором и бромом А1 взаимодействует при обычных условиях, а с иодом - при нагревании или в присутствии катализатора (Н2О). Продуктами реакций являются тригатогениды алюминия AlHal3. При сильном нагревании Al(800°С) реагируeт с азотом, образуя нитрид: 2Аl + N2 = 2AlN.

Алюминий обладает сильными восстановительными свойствами. Широко используется способность порошкового алюминия к восстановлению металлов из их оксидов - "алюмотермия", например: 2AI + Fe203 = Аl203 + 2Fe.

Подобные реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты и повышением температуры до 1200-3000°С. Методом алюмотермии можно получить из оксидов такие металлы, как железо, марганец, хром, ванадий и вольфрам. В соответствии со своим положением в ряду cтандартных электродных потенциалов (Е°(А13+/А1) = -1,66 В) алюминий должен растворяться в воде. На практике эта реакция не идёт из-за наличия на поверхности металла оксидной плёнки.

Лишённый защитного слоя (например, методом амальгамирования) алюминий легко взаимодействует с водой: 2А1 + 6Н20 = 2А1(ОН)3 + ЗН2.

При обычных условиях алюминий растворяется в растворах кислот и щелочей:

2Аl + 6HCl = 2А1Сl3 + ЗН2

2Al + 2КОН + 6Н20 = 2K[Al(OH)4] + ЗН2.

Важным свойством алюминия является его инертность по отношению к концентрированным кислотам-окислителям HNO3 и H2SO4 на холоду. Это объясняется тем, что подобные кислородсодержащие вещества увеличивают толщину и прочность оксидной плёнки и усиливают склонность алюминия к пассивации. Металлический алюминий образует сплавы с большинством известных металлов и неметаллов (например, Si). Многие сплавы на основе алюминия, например, дюралюминий, силумин, алюминиевая бронза имеют широкое практическое применение в самолётостроении и кораблестроении. Гидрид алюминия имеет полимерное строение (АlН3)n и представляет собой порошок белого цвета. При температуре выше 105°С он разлагается с выделением водорода. Подробно гидридам бора, гидрид алюминия - соединение с дефицитом электронов на р-орбитали, поэтому для восполнения этого дефицита он образует гидридоалюминаты:

nNaH + (АlН3)n = nNa[AlH4]

2NaH + Na[AlH4] = Na3[AlH6].

Гидридоалюминаты представляют собой белые твёрдые вещества. Они являются сильными восстановителями, поскольку водород, входящий в состав комплексного аниона, имеет степень окисления 1. Гидридоалюминаты, как и гидридобораты, широко применяются в органическом синтезе как восстановители. Оксид алюминия Аl2O3 образуется самопроизвольно на поверхности металла. Его можно также синтезировать путём термического разложения некоторых соединений алюминия, например, нитрата или гидроксида:

4Al(NO3)3 = 2Al2O3 + 12NO2 + 3O2

2Al(OH)3 = Al2O3 + 3H2O.

Оксид Аl2О3 имеет несколько модификаций. В земной коре встречается наиболее устойчивая кристатлическая модификация а-Аl2О3 в виде минерала корунда. Искусственно получаемый из бокситов сильно прокатенный Аl2О3, называемый алундом, широко используется как огнеупорный материал. Оксид алюминия Аl2О3, прошедший высокотемпературную обработку, химически инертен. Непрокаленный оксид алюминия растворяется в кислотах с образованием солей, катион Аl в которых существует в форме аквакомплекса [A1(H20)6]3+: Аl2О3 + 6НСl = 2АlСl3 + ЗН20.

В растворах щелочей оксид алюминия растворяется с образованием гидроксокомплексов [А1(ОН)4]- или [А1(ОН)6]3-: Аl203 + 3H20 + 2NaOH = 2Na[Al(OH)4].

В расплавах щелочей образуются метаалюминаты Аl02-: Al2O3 + 2NaOH = 2NaAl02 + Н20.

Метаалюминаты щелочных металлов устойчивы только в твёрдом состоянии, при растворении в воде они превращаются в гидроксоалюминаты:

NaAl02 + 2Н20 = Na[AI(OH)4].

Метаалюминаты можно получить при спекании карбонатов с оксидом алюминия:

А1203 + Na2C03 = 2NaA102 + C02.

Гидроксид алюминия А1(ОН)3 получают при взаимодействии солей алюминия со щёлочью или раствором аммиака:

АlСl3 + 3NaOH = Аl(ОН)3 + 3NaCl

AlCl3 + 3NH3 + ЗН20 = 3NH4Cl + Аl(ОН)3.

Растворимые соли Аl3+ подвергаются сильному гидролизу, поэтому их растворы имеют кислую реакцию: Аl(Н20)63+ + Н20 = [Аl(Н20)5ОН]2+ + Н30+.

Из-за сильного гидролиза многие соли алюминия, такие, как сульфид (Al2S3), сульфит Al2(S03)3, карбонат Аl2(С03)3 и цианид Al(CN)3 нельзя получить в водном растворе:

Al2S3 + 6Н20 = 2Аl(ОН)3 + 3H2S.

Человеческий организм содержит микроколичества А1 (~1e-5%). Суточное потребление алюминия человеком ~47 мг. Алюминий влияет на рост эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, на обмен фосфора. Соли алюминия, в частности алюмокалиевые квасцы, KAl(S04)2\*12H2O, применяют в медицине для полосканий, промываний при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек, а также как кровеостанавливающее средство. Жженые квасцы K[AI(S04)2] используют в виде присыпок при потливости ног. Осушающее действие связано с тем, что жжeные квасцы медленно поглощают воду:

K[Al(SO4)2] + nH20 = KAl(S04)2\*nH20.

Они также дезинфицируют кожу, разрушая белки микробов, в результате исчезает неприятный запах, который создают продукты жизнедеятельности микроорганизмов, питательной средой для которых является пот.

**28. Во IIА группу входят бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Са), стронций (Sr), барий (Ва), и радиоактивный радий (Ra).** Кальций, стронций и барий объединяются в группу щелочноземельных элементов. Электронная конфигурация внешней орбитали элементов II А группы ns2. В соединениях они проявллют степень окисления +2. Элементы II А группы обладают металлическими свойствами. В виде простых веществ они представляют собой серебристо-белые металлы. Стандартные электродные потенциалы металлов IIА группы имеют отрицательные значения, что свидетельствует об их высокой восстановительной способности, которая закономерно возрастает с увеличением радиуса элементов. Металлы IIА группы окисляются на воздухе, образуя оксиды: 2Э + 02 = 2ЭО; взаимодействуют с галогенами даже в обычных условиях: Э + Наl2 = ЭНаl2. С менее активными неметаллами, такими, как азот, углерод, кремний, сера, металлы IIА группы взаимодействуют при нагревании:

ЗЭ + N2 = Э3N2

2Э + 2С = Э2С2

Э + S = 3S.

Все металлы II А группы, за исключением бериллия, взаимодействуют с водой с выделением водорода: Э + 2Н20 = Э(ОН)2 + Н2. С магнием эта реакции идет при нагревании. Реакция бериллия и магния с водой термодинамически возможна и при комнатной температуре, но кинетически она затруднена из-за образования защитной оксидной пленки на поверхности металла. По свойствам и толщине пленка оксида бериллия сходна с Al2O3. Защитные свойства пленки MgO выражены слабее. Металлы IIA группы легко растворяются даже в разбавленных кислотах (соляной, серной, уксусной и других), например: Э + 2НСl = ЭСl2 + Н2.

Бериллий, проявляя амфотерность, растворяется и в щелочах: Be + 2NaOH + 2H20 = Na2[Be(OH)4] + H2.

Оксиды элементов II А группы получаются при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, а также при термическом разложении гидроксидов, карбонатов, нитратов:

Э(ОН)2 = ЭО + Н20

ЭС03 = ЭО + С02

2Э(N03)2 = 2Э0 + 4N02 + 02.

Оксиды ЭО представляют собой устойчивые тугоплавкие вещества. Все оксиды ЭО, за исключением оксида бериллия, обладают основными свойствами. Оксиды щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой, образуя сильные основания, хорошо растворимые в воде и называемые щелочами: ЭО + Н20 = Э(ОН)2.

Оксид магния MgO при комнатной температуре реагирует с водой медленно, давая слабое основание, малорастворимое в воде. Оксид бериллия ВеО амфотерен с преобладанием основных свойств. Предварительно прокаленный оксид бериллия химически инертен, поэтому его используют в качестве огнеупорного материала при изготовлении реактивных двигателей, тиглей, а также в электротехнике. В ряду гидроксидов элементов IIA группы основные свойства усиливаются в подгруппе сверху вниз. Гидроксид бериллия амфотерен и легко растворяется в кислотах и щелочах. Растворимость солей щелочноземельных металлов ниже, чем у солей магния. По этой причине в живых организмах основным веществом костной и зубной тканей является гидроксоапатит, состоящий из ионов кальция и фосфат-ионов. В ряду Be - Mg - Са - Sr - Ва прочность комплексных ионов уменьшается. Способность бериллия образовывать более прочные комплексы проявляется в том, что он образует множество комплексных соединений со всеми известными лигандами, например: [Ве(NНз)4]2+; [BeF4]2+; [Be(CN)4]2+; [Be(CNS)4]2+; [Be(N03)4]2+ и другие. Бериллий в отличие от щелочно-земельных металлов - твёрдый и хрупкий. На воздухе бериллий, подобно алюминию, покрывается плёнкой оксида, который делает этот металл химически неактивным. При обычных условиях или при небольшом нагревании бериллий реагирует с галогенами: Be + Г2 = ВеГ2. При нагревании бериллий сгорает на воздухе с образованием оксида ВеО, реагирует с серой и азотом с образованием сульфида BeS и нитрида Вe3N2, соответственно. С водородом металл непосредственно не реагирует. Защитная оксидная плёнка делает бериллий даже при нагревании инертным по отношению к воде. Однако он легко растворяется в разбавленных кислотах, например,

НСl, СН3СООН, H2S04: Be + 2HCl = BeCl2 + H2.

В водных растворах ион Be2+ существует в виде аквакомплекса [Ве(Н20)4]2+. С разбавленной азотной кислотой Be реагирует только при нагревании, а в концентрированной азотной и серной кислотах пассивируется. С разбавленными растворами щелочей при нагревании бериллий образует гидроксобериллаты: Be + 2NaOH + 2H20 = Na2[Be(OH)4] + Н2.

Со многими металлами бериллий при сплавлении образует интерметаллические соединения - бериллиды. Соединения d-металлов МеВе12 (Me = Ti, Nb, Та, Mo); MeBe11 (Me = Nb, Та) имеют очень высокие температуры плавления и обладают повышенной жаростойкостью. Металлический бериллий получают восстановлением его фторидов магнием: BeF2 + Mg = MgF2 + Be (порошок), либо электролизом расплава

ВеСl2: ВеСl2 = Сl2 + Be.

Бериллий применяют в атомной технике (отражатели, замедлители и источники нейтронов), в авиации и ракетной технике. Широко известны его сплавы - бериллиевые бронзы (до 2,5 мас% Be), которые обладают уникальной упругостью и поэтому используются при изготовления практически «вечных» пружин. Широкому использованию бериллия мешает высокая стоимость и токсичность его соединений. Гидрид ВеН2 можно получить только косвенным путем, например, при взаимодействии хлорида бериллия и гидрида лития в эфирном растворе: ВеСl2 + 2LiH = ВеН2 + 2LiCl или при разложении бериллоорганических соединений. Гидрид представляет собой полимер состава (ВеН2)n так же, как и гидрид алюминия. Гидрид бериллия является сильным восстановителем. Он разлагается водой с выделением водорода: ВеН2 + Н20 = Be(OH)2 + Н2.

Оксид ВеО белое твёрдое тугоплавкое вещество (Тпл = 2470°С). Его можно получить не только прямым взаимодействием бериллия с кислородом, но и термическим разложением гидроксида, сульфата, нитрата или основного карбоната бериллия:

Ве(ОН)2 = ВеО + Н20

BeS04 = 2ВеО + 2S02 + 02

2Be(N03)2 = 2ВеО + 4N02 + 02

(ВеОН)2С03 = 2ВеО + Н20 + СО2.

По своим свойствам предварительно прокаленный ВеО сходен с оксидом алюминия (проявление диагонального сходства в периодической системе). Так же, как Аl203 он химически инертен, хотя обладает более высокой энергией Гиббса образования. Из-за инертности он реагирует только с расплавами щелочей, гидросульфатов щелочных металлов, с кислотными и основными оксидами:

ВеО + 2КОН = К2Ве02 + Н20

ВеО + 2KHS04 = BeS04 + K2S04 + H20

ВеО + Si02 = BeSi03

ВеО + MgO = MgBe02.

Низкотемпературная модификация ВеО (не прошедшая термообработку) при нагревании реагирует с растворами кислот и щелочей:

ВеО + 2НСl = ВеСl + Н20

ВеО + Н20 + 2NaOH = Na2[Be(OH)n].

Гидроксид Ве(ОН)2 малорастворим в воде и образует белую студенистую массу при осаждении из растворов солей Be2+ щелочами или раствором аммиака: BeS04 + 2NH3\*H20 = Be(OH)2 + (NH4)2SO4. При стоянии или при нагревании гидроксид быстро "стареет", что приводит к понижению его растворимости и уменьшению реакционной способности. В кислотах гидроксид бериллия легко растворяется: Ве(ОН)2 + 2НСl = BeCl2 + 2Н20.

Магний относится к числу распространённых элементов (1,4 мас%). Он встречается в виде силикатов Mg2Si04 - оливин, хлоридов, карбонатов и сульфатов, например, карналлита KCl\*MgCl2\*6H20, доломита MgCO3\*СаС03. Много магния содержится в природных водах. Кальций по распространённости в земной коре занимает третье место (1,5 мас.%). Содержание стронция и бария намного меньше: Sr - 8e-3 мас.%; Ва - 8e-12 мас.%. Эти элементы содержатся в силикатных породах, а также встречаются в виде карбонатов СаСОз (кальцит), сульфатов CaS04 (ангидрит), SrS04 (целестин), BaS04 (тяжёлый шпат), фторидов CaF2 (флюорит). Радий содержится в урановых рудах как продукт радиоактивного распада урана. В свободном состоянии Mg, Ca, Sr и Ва представляют собой блестящие серебристо-белые металлы, которые на воздухе окисляются и тускнеют. Магний сравнительно мягкий и пластичный металл, кальций обладает наибольшей среди всех твёрдостью, стронций и барий немного мягче. Химическая активность металлов очень высокая и возрастает от магния к щелочноземельным металлам и радию. Некоторая химическая инертность магния связана с образованием на его поверхности плотного слоя оксида, который препятствует протеканию процессов. Магний при нагревании сгорает на воздухе ослепительно белым пламенем:

2Mg + 02 = 2MgO, при этом частично образуется нитрид магния: 3Mg + N2 = Mg3N2.

Магний взаимодействует с галогенами, окисляется при нагревании серой с образованием галогенидов и сульфида, соответственно:

Mg + Г2 = MgГ2

Mg + S = MgS.

С водородом магний непосредственно не реагирует. Щелочноземельные металлы Ca, Sr и Ва окисляются кислородом и галогенами уже при обычных условиях. При небольшом нагревании протекают реакции этих металлов и с водородом: Э + Н2 - ЭН2; с азотом: 3Э + N2 = Э3N2; а также с углеродом и кремнием: 2Mg + Si = Mg2Si, 2Mg + C = Mg2C.

Радий реагирует с кислородом, азотом и галогенами при обычных условиях. Магний, как и другие рассматриваемые металлы, стоит в ряду стандартных электродных потенциалов намного левее водорода, однако малорастворимый оксид, который формируется на поверхности металла, затрудняет его взаимодействие с водой. Оно начинается только при кипячении и протекает медленно: Mg + 2Н20 = Mg(OH)2 + Н2.

В отличие от магния щелочноземельные металлы быстро растворяются в воде с образованием сильных гндроксидов, щелочей, например: Са + 2Н20 = Са(ОН)2 + Н2.

Магний, щелочноземельные металлы и радий взаимодействуют с разбавленными кислотами: Э + H2S04 = ЭS04 + H2.

Химическая активность металлов в этих реакциях заметно возрастает вниз по группе. Концентрированная серная кислота пассивирует магний. С азотной кислотой высокой концентрации металлы от Mg до Ва реагируют преимущественно с образованием оксида N20, а сильно разбавленная кислота восстанавливается до NH4+, например:

4Mg + 10HNO3 = N20 + 4Mg(N03)2 + 5H20

4Са + 10HNO3 = NH4NO3 + 4Ca(N03)2+ 3H20.

Металлический радий реагирует с кислотами ещё более активно, чем его соседи по IIА группе. Из-за высокой химической активности металлы подгруппы кальция хранят под керосином в запаянных сосудах. Гидрид магния MgH2, представляющий собой полимер со слоистой структурой, синтезируется так же, как ВеН2. Термически он более устойчив, чем ВеН2, водой не разлагается. Гидриды щелочноземельных металлов получают прямым взаимодействием металла и водорода при нагревании: Са + Н2 = СаН2.

Эти соединения активно разлагаются водой: СаН2 + 2Н20 = Са(ОН)2 + 2Н2 и обладают сильными восстановительными свойствами: СаН2 + 2Сl2 = СаСl2 + 2НСl.

Оксиды магния и металлов подгруппы кальция ЭО - кристаллические вещества с высокими температурами плавления, получаемые прямым синтезом из простых веществ. В лабораторной практике эти соединения обычно получают термическим разложением карбонатов или нитратов:

MgC03 = MgO + C02

2Ba(N03)2 = 2BaO + 4N02 + 02.

Оксиды ЭО - химически активные вещества, растворяющиеся в воде с образованием соответствующих гидроксидов. Реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты:

MgO + Н20 = Mg(OH)2

СаО + Н20 = Са(ОН)2.

В отличие от амфотерного оксида ВеО, оксиды Mg, Са, Sr и Ва имеют выраженный основной характер. Они взаимодействуют с кислотными оксидами, например: ЭО + Si02 = 3Si03 и хорошо растворяются в кислотах: Э0 + 2НСl = ЭСl2 + Н2О.

Гидроксиды Э(OH)2 подобно оксидам проявляют только основные свойства. Гидроксид магния относится к основаниям средней силы, а гидроксиды щелочноземельных металлов нацело диссоциируют по первой ступени даже в не очень разбавленных растворах, проявляя свойства сильных оснований. Наличие в воде солей кальция и магния обусловливает её жёсткость. Различают жёсткость временную и постоянную. Временную жесткость придают воде гидрокарбонаты, а постоянную - сульфаты и хлориды кальция и магния. От временной жёсткости можно избавиться кипячением воды, при этом растворимые гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты, которые выпадают в осадок: Са(НС03)2 = СаСО3 + С02 + Н20.

Для избавления от постоянной жёсткости в воду добавляют реагенты, в состав которых входят анионы СО3 и ОН. Это приводит к образованию малорастворимых соединений, которые можно удалить фильтрованием. Более современные способы избавления от жесткости состоят в добавлении к воде соединений, называемых «комплексонами», которые связывают ионы Са2+, Mg2+ и Fe2+ в прочные комплексные соединения, не образующие осадков, или в "деминерализации" воды с помощью ионнообменных смол. Магнии получают электролизом расплава MgCl: MgCl2 = Mg + Cl2 или металлотермическим и углетермическим методами. В первом случае из прокаленного доломита CaO\*MgO магний восстанавливают ферросилицием или алюминием в электропечах: 2MgO + Si = Si02 + 2Mg. Во втором - восстановителем служит уголь: MgO + С = СО + Mg.

Кальций получают электролизом расплавленного хлорида, а барий и стронций - из оксидов методом алюмотермии: ЗЭО + 2Аl = Аl203 + ЗЭ.

В настоящее время из-за высокой стоимости технологического процесса радиоактивный радий, используемый в различных научных и промышленных целях, не выделяется из урановых руд, где он находится в виде примеси. Его заменяют искусственно полученными радиоактивными изотопами. Основная область применения магния - производство сверхлегких сплавов, в которых главными легирующими элементами являются Al, Zn и Мn. Эти сплавы получили название "электрон". Они используются в ракетной технике, авиа- и автомобилестроении. Много магния и кальция расходуется для магнийтермического получения Ti, V, Zn, U и других металлов. Широко применяются и соединения щелочноземельных металлов; СаС2 (в производстве ацетилена), СаО (получение хлорной извести), Са(ОН)2, СаСОз, CaS04\*2H20 (строительство). Главное применение стронция и бария - газопоглотители электровакуумных приборов. Титанат бария ВаТiO3 применяется в производстве диэлектриков, пьезо- и сегнетоэлектриков. Элементы IIА группы кальций и магний играют важную биологическую роль в жизни живых организмов, так как они во многом определяют процессы обмена веществ (метаболизм). Ионы Mg входят в состав ферментов-катализаторов окислительно-восстановительных и гидролитических реакций. Хлорофилл, вещество необходимое для жизни растений, представляет собой комплексное соединение магния с органическим лигандом-порфирином. Ионы Са участвуют в процессах создания структуры клеточных стенок и контролируют их деятельность. Они регулируют пусковые механизмы процессов жизнедеятельности и участвуют в механизме их физиологического контроля. Соли кальция необходимы для формирования зубов и костей. Концентрация ионов Mg внутри клеток организма человека и животных выше, чем вне клеток, а содержание ионов Са наоборот, выше вне клеток и ниже внутри. Поэтому ионы Са активизируют внеклеточные ферменты, а ионы Mg - внутриклеточные.

**29. Атомы элементов** первой группы имеют один электрон на внешнем ns-уровне. Щелочные элементы в виде простых веществ представляют собой легкие, легкоплавкие металлы. Температуры плавления и кипения плавно понижаются от Li к Cs. Непрочность кристаллической решетки щелочных металлов обусловлена большим размером атомов и малым числом валентных электронов. Все ns-электроны, принимающие участие в образовании металлической связи, находятся в зоне проводимости, и нет электронов, которые могли бы дополнительно осуществлять ковалентную связь металл-металл. Появление ковалентной составляющей в химической связи приводит к упрочнению кристаллической решетки, а, значит, к повышению температуры плавления плотности и твердости. Слабое межатомное взаимодействие в щелочных металлах обусловливает также их низкую плотность и твердость. Все щелочные металлы очень мягкие. Даже самый твердый из них литий режется ножом. Щелочные металлы имеют отрицательные стандартные электродные потенциалы, большие по абсолютной величине, т.е. являются сильными восстановителями. Их химическая активность закономерно увеличивается с ростом радиуса атома от Li к Cs. Некоторые характеристики элементов 1 А группы Li Na К Rb Cs Свойство

Электронная конфигурация 2s1 3s1 4s1 5s1 6s1

Атомный радиус, нм 0,157 0,192 0,236 0.253 0,274

Ионный радиус, нм 0,076 0,102 0,138 0,152 0,167

Энергия ионизации, кДж/моль 1317 520 496 419 403

Электроотрицательность 0,97 1,01 0,91 0,89 0,86

Степени окисления 0,+1 0,+1 0,+1 0,+1 0,+1

Литий - редкий элемент. Его содержание в земной коре составляет 0,005 мас.%. По распространенности он занимает 29 место. Литий в малых количествах входит в состав каменных углей, почв, морской воды, алюмосиликатов. Промышленным минералом лития является сподумен Li[AlSi2O6]. Литий имеет небольшой размер атома и поэтому его свойства несколько отличаются от свойств других щелочных металлов. Он уступает им по химической активности, хотя значение его стандартного электродного потенциала наиболее отрицательно. Это обусловлено большой энергией гидратацией иона Li. В отсутствие сольватируюших растворителей, например, в расплавах, значение электродного потенциала лития отвечает его меньшей химической активности. Соединения лития по своей химической природе, например, по растворимости, термической устойчивости, похожи на соединения магния, что является проявлением диагонального сходства в периодической системе. Литий - серебристо-белый металл, самый лёгкий среди щелочных металлов. Получают литий обычно при электролизе расплавов галогенидов: 2LiГ = 2Li + Г2. Литий находит применение в металлургии как легирующая добавка при создании новых металлических материалов. Изотоп 6Li является промышленным источником получения трития. Жидкий металлический литий используется как теплоноситель в ядерных реакторах. Фторид и хлорид лития применяются как флюсы (вещества, необходимые для образования шлаков) при производстве многих металлов и сплавов. Среди щелочных металлов Na и К по содержанию в земной коре являются одними из самых распространённых (Na - 2,4 маc.%, К - 2,35 маc.%), а тяжёлые Rb и Cs относятся к редким элементам. Натрий и калий входят в состав всех силикатных пород, таких, как, например, альбит Na2[Al2Si6O16] и ортоклаз K2[Al2Si6016]. Из минералов наиболее важны каменная соль NaCl, мирабилит Na2S04\*10Н2О, сильвинит KCl\*NaCl, карналлит KCl\*MgCl2\*6H20.

Для цезия известен минерал поллуцит Cs[AlSi2O6], рубидий часто изоморфно замещает калий в сильвините и карналите. Радиоактивный элемент франций получают искусственно. Все щелочные металлы, кроме франция, входят в состав животных и растительных организмов. Элементы IA группы от Na до Cs, в отсутствии воздуха, серебристо-белые или желтоватые металлы с характерным металлическим блеском. Все они мягкие, имеют высокую пластичность и электропроводность. Натрий и калий легче воды, а цезий и рубидий в два раза тяжелее. Температуры плавления металлов невысокие и уменьшаются по подгруппе. В промышленности щелочные металлы чаще всего получают электролизом расплавов их солей. При получении Na электролитом служит смесь 40% NaCI и 60% СаСl2. На катоде образуется смесь натрия и кальция, из которой при охлаждении расплава сначала кристаллизуется Са, а затем Na. Калий можно получить электролизом смеси К2СО3 и КСl, однако, более чистый металл (99,99%) в промышленности синтезируют по реакции:

Na + KCl = К + NaCl.

Рубидий и цезий получают при электролизе расплавов галогенидов. Металлические Na и К широко используются в металлургии при получении сплавов разных составов. В частности, сплав натрия со свинцом применяется в синтезе тетраэтилсвинца. В металлотермии оба металла используются для восстановления Ti, Та, Zr из их хлоридов. Пероксиды натрия и калия применяются в процессах неогранического н органического синтеза. Рубидий и цезий часто применяются в фотоэлементах и фотоэлектронных умножителях.

**30. Гидрид лития LiH** получается при взаимодействии водорода с расплавленным металлом. Он наиболее устойчив среди гидридов металлов IA группы. При отсутствии воздуха он плавится без разложения при 690°С. С водой реагирует подобно прочим гидридам: 2LiH + 2H20 = 2LiOH + H2. Подобно магнию, литий при взаимодействии с кислородом образует оксид Li2O - белое кристаллическое вещество с преимущественно ионным типом связи. Он обладает основными свойствами, медленно реагирует с водой, образуя гидроксид лития: Li20 + H20 = 2LiOH.

Растворимость гидроксида лития значительно меньше, чем у гидроксидов других щелочных металлов. Гидроксид лития, подобно гидроксиду магния, при нагревании разлагается на оксид и воду: 2LiOH = Li20 + Н20.

При взаимодействии с кислотными и амфотерными оксидами, а также с кислотами оксид лития и гидроксид лития образуют соли:

Li20 + 2HCI = 2LiCl + Н2O LiOH + HCI = LiCl + H2O

Li20 + С02 = Li2CO3 2LiOH + CO2 = Li2C03 + H2O

Li20 + Al203 = 2LiAlO2 2LiOH + Al203 = 2LiAlO2 + H2O.

 Соли лития в своём большинстве растворимы в воде. Нерастворимыми, как и у магния, являются фторид, сульфат и карбонат. Получают LiOH электролизом водного раствора хлорида лития. При нагревании в атмосфере водорода натрий и его соседи по группе образуют гидриды МеН, имеющие характер типичных солей. Все они в химических реакциях проявляют свойства сильных восстановителей. При нагревании гидриды начинают постепенно разлагаться на простые вещества ещё до начала плавления. С водой гидриды реагируют с образованием гидроксидов. Окисление гидридов кислородом воздуха также приводит к получению гидроксидов: 2МеН + O2 = 2МеОН. Щелочные металлы от Na до Cs могут образовывать с кислородом следующие соединения: оксиды Э2О, пероксиды Э2О2, надпероксиды ЭO2, озониды ЭО3. При горении на воздухе натрий образует, в основном, пероксид: 2Na + O2 = Na202, а К, Rb и Cs надпероксиды: К + О2 = К02. Получение всех прочих кислородных соединений осуществляется специально разработанными методами. Оксиды - белые Na2O и К2O, жёлтый Rb2O и оранжевый Cs2O - химически очень активные вещества, реакционная способность которых увеличивается от Na2O к Cs2O. С водой оксиды взаимодействуют с образованием гидроксидов: Э2O + Н2O = 2ЭОН. Пероксиды и надпероксиды - являются сильными окислителями. Они легко разлагаются водой и разбавленными кислотами:

Na202 + 2Н20 = 2NaOH + Н202

2К02 + 2Н20 = 2КОН + Н202 + 02

2К02 + 2НСl = 2КСl + Н202 + 02.

Реакция взаимодействия пероксида натрия с водой используется при отбеливании различных материалов. Пероксиды и надпероксиды способны поглощать углекислый газ, выделяя при этом кислород:

2Na202 + 2С02 = 2Na2C03 + 02

4К02 + 2С02 = 2К2С03 + 302, что позволяет использовать их как источник кислорода в противогазах и в таких закрытых системах, как подводные лодки и космические корабли. Озониды - кристаллические вещества красного цвета, обладающие свойствами очень сильных окислителей. Они образуются при действии озона на щелочные металлы или их гидроксиды:

К + 03 = К03

4КОН + 403 = 4К03 + 2Н20 + 02.

Озониды разлагаются водой с выделением кислорода: 4К03 + 2Н20 = 4КОН + 503.

Гидроксиды металлов подгруппы натрия ЭОН - бесцветные твёрдые вещества, очень гигроскопичные, хорошо растворяются в воде и в спирте. Растворимость в воде увеличивается от NaOH к CsOH. Водные растворы гидроксидов - сильные основания (щёлочи), причем CsOH - самое сильное из неорганических оснований. В отличие от гидроксида лития при нагревании они возгоняются без разложения. Щёлочи NaOH и КОН в большом количестве используются в промышленности при производстве мыла, красок, целлюлозы и т. д. Главным способом их получения является электрохимический. Производство КаОН основано на электролизе концентрированного водного раствора хлорида натрия с использованием графитового анода и стального катода. При этом на катоде выделяется водород: 2H2O + 2e = H2 + 2OH-, а на аноде - хлор: 2Cl- - 2e = Cl2. В растворе образуется щёлочь, которую переводят в твердое состояние упариванием. Из химических способов получения NaOH наиболее известен устаревший ныне "известковый" способ или "каустификация соды". В его основе лежит реакция взаимодействия соды с гашеной известью: Na2CO3 + Ca(OH)2 = 2NaOH + CaCO3.

Соли щелочных металлов, как правило, представляющие собой бесцветные вещества с ионной связью, хорошо растворимы в воле. В водных растворах солей катионы щелочных металлов не гидролизу клея. Практически важными солями являются Na2CO3 - кальцинированная сода, её кристаллогидрат Na2CO3\*10H2O; NaHCO3 питьевая сода, К2СО3 - поташ, KNO3, KNa2С2H4O6\*4H20 - сегнетова соль (пьезоэлектрик).

**31. общая характеристика переходных металлов.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления и их устойчивость. Оксиды и гидроксиды (кислотно-основные свойства). Комплексные соединения переходных металлов (примеры).Переходные металлы – элементы, у которых валентными являются ns- и (n-1)d-электроны. Благодаря взаимному отталкиванию d-электронов и их отталкиванию от нижних орбиталей на более высоком энергетическом уровне ns- всегда находятся электроны.

Cu [Ar] 3d^9 4s^1 – Cu^2+ 3d^9 [Ar]

Aг [Xe] 4f^14 5d^10 6s^1 – Au^3+ 4f^14 5d^9 [Xe]

Общие свойства:

1. Высокая прочность за счет d-связывания, высокие температуры кипения и плавления

2. Элементы проявляют различные степени от +1 до номера группы. Однако у элементов 1-ого ряда часто СО +2, +3 более важны, чем соединения высшей СО. В химии металлов 2 и 3 групп СО +2 и +3 большого значения не имеют, а высшие СО значительно более устойчивы. В первом ряду устойчивость высших степеней уменьшается от Sc к Fe (для Ni и Co не получены соединения высших СО).свойства элементов первого ряда сильно отличаются от второго и третьего, поэтому рассмотрим их отдельно.

3d-элементы: у Sc высшая и единственная СО +3. У Ti преобладает +4, хотя известны и +2, и +3 – но они сильные вос-ли. среди V, Cr, Mn CО + 2 устойчива только у Mn, у Cr это +3, а у V это +4. Соединения +5, +6, +7 этих элементов – очень сильные окислители. У Fe высшие СО еще менее устойчивы и еще более сильные окислители. Далее от Co до Zn растет устойчивость СО +2. 4d- и 5d-элементы: соединения в низких со изучены плохо, т.к. они имеют кластерное строение (несколько атомов одного и того же элемента связываются между собой). Стабилизация и устойчивость высшей СО растет по группе вниз.

3. Изменение атомного радиуса происходит по ряду и группе. В первом ряду радиус уменьшается от Sc к Fe и от Zn к Fe. От Hf к Zr радиус уменьшается из-за лантаноидного сжатия, а от Ti к Zr он возрастает.

4. Кислотно-основные характеристики оксидов и гидроксидов зависят от степени окисления элемента. При Со +1, +2 – преобладают основные свойства, при СО > +4 – кислотные, соединения с СО +3, +4 амфотерны.

5. Переходные металлы способны образовывать комплексы. Честно – не знаю как это кратко описать

**32. Ti, Zr, Hf, (Rf) (n-1)d^2 ns^2**

1. Степени окисления: Ti +4, +3, (+2); Zr +4, (+3, +2); Hf +4, (+3, +2). Устойчивость СО +4 падает в этом ряду. Радиусы атомов увеличивается так: Ti -> Zr <-Hf. Энергия ионизации растет. Для Ti характерно координационное число 6 реже 4, для Zr и Hf кроме того – 7 и 8.

2. В виде простых веществ это серебристо-белые металлы. T кипения и плавления возрастают. Эти металлы используются в промышленности. Ti очень легкий металл, Zr не поглощает нейтроны и его используют для оболочек реакторов.

3. Взаимодействие с кислотами:

HCl, H2SO4(р) – при комн.t не реагир., при нагревании: 2Ti + 6HCl = 2TiCl3 + 3H2 (TiCl3 – фиолетовый) Zr, Hf – не реагир. HF: Э + 6HF = H2[ЭF6] + 2H2

HNO3(к) пассивирует эти элементы H2SO4(к): мелкораздробленный при нагревании: Э + 5H2SO4 = H2[Э(SO4)3] + 2SO2 + H2O

4. Взаимодействие с щелочами При комн.t не реагир. При нагревании с концентрир. Щелочью: Ti + 2NaOH + H2O = Na2TiO3 + 2H2

5. Соединения

СО +4. Оксиды TiO2, ZrO2, HfO2. Гидроксиды ЭО2\*nН2О получают косвенным путем.

TiCl4 + 4NaOH = Ti(OH)4 + 4NaCl такие гидроксиды не растворяются в кислотах и щелочах.

Галогениды: TiCl4 – жидкость, TiCl4 + 3H2O = TiO2\*H2O + 4HCl

СО +3. Оксид TiO3 и оснОвный гидроксид Ti(OH)3. TiCl3 + 3NaOH = Ti(OH)3 + 3NaCl

4Ti(OH)3 + O2 + 2H2O = 4Ti(OH)4

**33/металлы 5 группы.** Строение атомов. Проявляемые степени окисления и их устойчивость. Физические и химические свойства. Оксиды и гидроксиды, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства. V, Nb, Ta, (Db) (n-1)d^2 ns^3

1. Степени окисления: V +5, +4 (+3, +2) Nb +5, +4 (+3) Ta +5, +4 (+3). У V наиболее устойчивая +4, у Nb и Ta - +5. Радиусы атомов растут, но у Nb и Ta они почти равны. энергия ионизации также растет.

2. В виде простых веществ эти элементы серые тугоплавкие металлы. Tплавления и кипения растут.

3. Взаимодействия с кислотами.

HCl, H2SO4(k) не реагируют

HF: M + 12HF = 2H[MF6] + 5H2

HNO3(k), H2SO4(k) – только V: V + 6HNO3 = VO2NO2 + 5NO2 + 3H2O; V +6H2SO4 = (VO2)2SO4 + SO2 + H2O VO2^+ - ванадин-ион

4. С щелочами металлы не реагируют.

5. Соединения.

Оксиды М2О5: Nb2O5, Ta2O5 – не растворимы в воде. Кислотах, щелочах. V2O5 + H2O = 2HVO2 (метаванадиевая кислота) этот оксид обладает и кислотными и основными свойствами: V2O5 + 6NaOH = 2Na2VO4 + 3H2O (соль ортованадиевой ксилоты)V2O5 + 2H^+ = 2VO2^+ + H2O Оксид VO2 тоже амфотерен: VO2 + 2NaOH = Na2VO3 + H2O; VO2 + H2SO4 = VOSO4 + H2O; VO^2+ - ванадин-ион(2) утойчивый. Оксиды V2O3, VO – обладают только основными свойствами. V2O3 + 3H2SO4 = V2(SO4)3 + 3H2O; VO + H2SO4 = VSO4 + H2O

Оксислительно-восстановительные свойства: СО +5, +4 – VO3^-, VO2^+ - окислители, СО +3,+2 – V^3+, V^2+ - восстановители. Наиболее устойчивый VO^2+. Цепь переходов: VO3^-(белый) -> VO2(желтый) -> VO^2+(синий) -> V^3+(зеленый) -> V^2+(фиолетовый)

**34. Cr, Mo (n-1)d^5 ns^1, W 5d^4 6s^2 (перескок электрона**)

1. Степени окисления: Cr +2, +3, +6; Mo +6, (+3); W +6,(+3). Атомный радиус возрастает, но у Mo и W почти равен, энергия ионизации растет.

2. В виде простых веществ это серовато-белые блестящие металлы. Температуры плавления и кипения возрастают.

3. Взаимодействие с кислотами

HCl: Cr + HCl = CrCl2(синий-голубой) + H2 (без доступа воздуха); 2Cr + 6HCl = 2CrCl3(зеленый) + 3H2 (на воздухе); Mo не реагирует. Эти элементы не реагируют с H2SO4(k), HNO3(k), HNO3(р) Mo (W) + 8HCl(HF) + 2HNO3 = H2Mo(W)Cl(F)6 + 2NO + 4H2O, Cr не реагирует.

4. Взаимодействие с щелочами: не реагируют

5. Соединения: СО +6

Оксиды МО3. Это кислотные ангидриды кислот. CrO3 – нестабилен (Cr2O3), WO3, MoO3 – устойчивы. Кислоты: CrO3 + H2O = H2CrO4 (хромат); 2CrO3 + H2O = H2Cr2O7 (дихромат) эти кислоты в чистом виде не существуют – только в виде солей. В кислой среде CrO4^2- -> Cr2O7^2-, при наличие OH-групп – наоборот. MoO3, WO3 с водой не реагируют. Слабые молибденовую и вольфрамовую кислоты получают косвенным путем. Соли. В ряду CrO4^2-, MoO4^2-, WO4^2- возрастает устойчивость этой степени окисления и падают окислительные свойства. WO4^2- вольфрамат, MoO4^2- молибдат. Cr2O7^2- + 5I^- + 14H^+ = 2Cr^3+ + 3I2 + 7H2O; 5MoO4^2- + 10H^+ + SO3^2- = Mo5O14 + SO4^2- + 5H2O;

5WO4^2- + Zn + 12H^+ = W5O14 + Zn^2+ + 6H2O. Mo5O14, W5O14 – не растворимы, молибденовая и вольфрамовая синь. Соединения СО + 3 (только Cr) Оксид Cr2O3 не растворим в воде, кислоте, щелочах Гидроксид Cr(OH)3 получают: CrCl3 + 3NaOH = Cr(OH)3 + 3NaCl, он нерастворим и амфотерен: в кислой среде переходит в Cr(H2O)6^3+, в щелочной: [Cr(OH)4]^- и дальше в [Cr(OH)6]^3- Соли гидролизуются: [Cr(H2O)6]^3+ + H2O = [Cr(H2O)5OH]^2+ +H^+ Cr образует комплексы, его координационное число равно 6. [CrCl6]^3-, [Cr(CN)6]^3-, [Cr(C2O4)3]^3-.

Соединения СО +2 (только Cr) CrO, Cr(OH)3 – основные свойства, воостановители.

**35. Соединения: СО +6**

Оксиды МО3. Это кислотные ангидриды кислот. CrO3 – нестабилен (Cr2O3), WO3, MoO3 – устойчивы. Кислоты: CrO3 + H2O = H2CrO4 (хромат); 2CrO3 + H2O = H2Cr2O7 (дихромат) эти кислоты в чистом виде не существуют – только в виде солей. В кислой среде 2CrO4^2- + 2H^+ = Cr2O7^2- + H2O, при наличие OH-групп – наоборот. MoO3, WO3 с водой не реагируют. Слабые молибденовую и вольфрамовую кислоты получают косвенным путем: 2KOH + WO3 = K2WO4 + H2O

Соли. В ряду CrO4^2-, MoO4^2-, WO4^2- возрастает устойчивость этой степени окисления и падают окислительные свойства. WO4^2- вольфрамат, MoO4^2- молибдат. Cr2O7^2- + 5I^- + 14H^+ = 2Cr^3+ + 3I2 + 7H2O; 5MoO4^2- + 10H^+ + SO3^2- = Mo5O14 + SO4^2- + 5H2O;

5WO4^2- + Zn + 12H^+ = W5O14 + Zn^2+ + 6H2O. Mo5O14, W5O14 – не растворимы, молибденовая и вольфрамовая синь. Соединения хрома(6) – сильные окислители, в ОВР переходят в производные хрома(3). В нейтральной среде – гидроксид хрома: Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + H2O = 2Cr(OH)3 + 3S + 6NH3 + 2OH^-; в кислой – производные катиона: Cr2O7^2- + 3SO3^2- + 8H^+ = 2Cr^3+ + 3SO4^2- + 4H2O;

в щелочной – производные анионного комплекса: 2Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + 2OH^- + 2H2O = 2[Cr(OH)6]^3- + 3S + 6NH3. Наибольшая окислительная способность в кислой среде. Окислительные свойства производных Mo, W проявляютсяишь при взаимодействии с наиболее сильными восстановителями.

**36. 3d^5 4s^1. Характерные степени окисления хрома** +3 и в меньшей степени +6, возможны также и другие. Типичное координационное число – 6 и 4. для СО +2 характерны катионные комплексы, для +3 и катионные и анионные, для +6 только анионные. Хром реагирует с разб. HCl, H2SO4. Cr + HCl = CrCl2(синий-голубой) + H2 (без доступа воздуха); 2Cr + 6HCl = 2CrCl3(зеленый) + 3H2 (на воздухе); в конц. HNO3, H2SO4 – пассивируется. Соединения: СО +6 Оксиды МО3. Это кислотные ангидриды кислот. CrO3 – нестабилен (Cr2O3), Кислоты: CrO3 + H2O = H2CrO4 (хромат); 2CrO3 + H2O = H2Cr2O7 (дихромат) эти кислоты в чистом виде не существуют – только в виде солей. В кислой среде CrO4^2- -> Cr2O7^2-, при наличие OH-групп – наоборот. Соли. Соединения хрома(6) – сильные окислители, в ОВР переходят в производные хрома(3). В нейтральной среде – гидроксид хрома:

Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + H2O = 2Cr(OH)3 + 3S + 6NH3 + 2OH^-; в кислой – производные катиона:

Cr2O7^2- + 3SO3^2- + 8H^+ = 2Cr^3+ + 3SO4^2- + 4H2O; в щелочной – производные анионного комплекса:

2Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + 2OH^- + 2H2O = 2[Cr(OH)6]^3- + 3S + 6NH3. Наибольшая окислительная способность в кислой среде. Соединения СО + 3 –наиболее устойчивая. Оксид Cr2O3 не растворим в воде, кислоте, щелочах. Гидроксид Cr(OH)3 получают: CrCl3 + 3NaOH = Cr(OH)3 + 3NaCl, он нерастворим и амфотерен: в кислой среде переходит в Cr(H2O)6^3+, в щелочной: [Cr(OH)4]^- и дальше в [Cr(OH)6]^3- Соли гидролизуются: [Cr(H2O)6]^3+ + H2O = [Cr(H2O)5OH]^2+ +H^+

Cr образует комплексы, его координационное число равно 6. [CrCl6]^3-, [Cr(CN)6]^3-, [Cr(C2O4)3]^3-. Соединения СО +2

CrO, Cr(OH)3 – основные свойства, сильные восстановители.

**37. кислоты хрома и их соли. Равновесие** между хромат и дихромат ионами. Окислительно-восстановительные свойства хрома в разный степенях окисления. Соединения: СО +6 Оксиды МО3. Это кислотные ангидриды кислот. CrO3 – нестабилен (Cr2O3), Кислоты: CrO3 + H2O = H2CrO4 (хромат); 2CrO3 + H2O = H2Cr2O7 (дихромат) эти кислоты в чистом виде не существуют – только в виде солей. В кислой среде 2CrO4^2- + 2H^+ = Cr2O7^2- + H2O, при наличие OH-групп – наоборот. Соли. Соединения хрома(6) – сильные окислители, в ОВР переходят в производные хрома(3). В нейтральной среде – гидроксид хрома: Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + H2O = 2Cr(OH)3 + 3S + 6NH3 + 2OH^-; в кислой – производные катиона: Cr2O7^2- + 3SO3^2- + 8H^+ = 2Cr^3+ + 3SO4^2- + 4H2O; в щелочной – производные нионного комплекса: 2Cr2O7^2- + 3(NH4)2S + 2OH^- + 2H2O = 2[Cr(OH)6]^3- + 3S + 6NH3. Наибольшая окислительная способность в кислой среде. Соединения СО + 3 –наиболее устойчивая. Оксид Cr2O3 не растворим в воде, кислоте, щелочах Гидроксид Cr(OH)3 получают: CrCl3 + 3NaOH = Cr(OH)3 + 3NaCl, он нерастворим и амфотерен: в кислой среде переходит в Cr(H2O)6^3+, в щелочной: [Cr(OH)4]^- и дальше в [Cr(OH)6]^3- Соли гидролизуются: [Cr(H2O)6]^3+ + H2O = [Cr(H2O)5OH]^2+ +H^+ Cr образует комплексы, его координационное число равно 6. [CrCl6]^3-, [Cr(CN)6]^3-, [Cr(C2O4)3]^3-. Соединения СО +2. CrO, Cr(OH)3 – основные свойства, сильные восстановители.

**38. Mn, Tc, Re (Bh) (n-1)d^6 ns^2**

1. Устойчивые степени окисления у Mn +2, +4, +6, +7, у Tc (+4), +7, у Re (+4), +7. Атомный радиус возрастает, но у Tc и Re почти одинаковый(следствие лантаноидного сжатия). Для Mn наиболее типичны координационные числа 6 и 4, для Tc и Re кроме того еще 7 и 8. С ростом степени окисления возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, а катионных падает.

2. Простые вещества – серебристо-белые металлы. Температуры кипения и плавления растут. Химическая активность понижается (в ряду напряжения Mn до водорода, а Tc, Re – после). Мелкодисперсный Mn реагирует с водой: Mn + 2H2O = Mn(OH)2 + H2

3. Взаимодействие с кислотами

HCl, H2SO4(р): Mn + 2HCl = MnCl2 + H2

HNO3, H2SO4(к) пассивируют Mn.

У Tc, Rе электродные потенциалы перехода в M^2+, в отличие от марганца, больше нуля, поэтому: 3Tc + 7HNO3(р) = 3HTcO4 + 7NO + 2H2O;

2Re + 7HNO3(k) = 2HReO4 + 7NO2

4. Взаимодействие с щелочами – не реагируют

5. Соединения со +7

Устойчивость соединений от Mn к Re повышается. Оксид Mn2O7 взрывоопасен: 2Mn2O7 = 4MnO2 + 3O2. Tc2O7, Re2O7 – устойчивые кристаллич. Вещества. В водных растворах HMO4 – сильные кислоты (марганцевая, технециевая, рениевая), в ряду сила кислот уменьшается. Соли этих кислот называют перманганатами, пертехнатами и перренатами.

**39. 3d^5 4s^2**

1. Устойчивые степени окисления: +2, +4, +7, также существуют соединения и с другими со. Типичное координационное число – 6 и 4. С ростом степени окисления возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, а катионных падает (усиливается кислотный характер бинарных соединений). Для химии марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. Кислая среда способствует образованию Mn(II), щелочная – (6), а нейтральная (4) – чаще всего MnO2.

2. Mn(мелкодисперсный) + 2H2O = Mn(OH)2 + H2; Mn также реагирует с выделением Н2 с HCl и разб. H2SO4. Концентр. H2SO4 и HNO3 пассивируют Mn.

3. Соединения со +7

Mn2O7 – неустойчивый взрывоопасный, HMnO4 – марганцевая кислота, также очень неустойчива. Большинство ее солей, перманганатов, растворимы в воде. Соединения марганца (7) – сильные окислители. В зависимости от среди ион MnO4^- изменяется так: кислая срела: MnO4^- + 8H^+ + 5e = Mn^2+ + 4H2O нейтральная и щелочная среда: MnO4^- + 2H2O + 3e = MnO2 + 4OH^0; сильнощелочная среда: MnO4^- + e = MnO4^2-; при нагревании перманганаты обычно разлагаются: 2KMnO4 = K2MnO4 = MnO2 = O2

4. Соединения со +6

Соли H2MnO4 – манганаты, существуют в растворах лишь при большом избытке щелочи, в противном случае – диспропорционируют:

3K2MnO4 + H2O = 2KMnO4 + MnO2 + 4KOH, соединения Mn(6) – сильные окислители особенно в кислой среде: MnO4^2- + 4H^+ + 2e = MnO2+ 2H2O

5. Соединения со +4

MnO2 – наиболее устойчивое соединение марганца. Оно не растворяется в воде, кислотах, щелочах, но по химической природе – амфотерен. Марганец(4) проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства: MnO2 + 4HCl = Cl2 + MnCl2 + 2H2O; MnO2 + Na2O2 =Na2MnO4

6. Соединения со +2

MnO и Mn(OH)2 – проявляют в основном основные свойства. При действии окислителей проявляют восстановительные свойства: Mn(OH)2 +O2 = MnO2 + H2O, сильные окислители (PbO2 в кислой среде) способны перевести Mn (II) в Mn(VII). Координационное число равно 6. Для Mn(II) характерны катионные комплексы, однако при взаимодействии с призводными щелочных металлов образуются анионные: 4KF + MnF2 =K4[MnF6]. Катионные комплексы имеют вид: [MnCl(OH)5]^+. Манганаты часто образуют кристаллогидраты.

**40. марганцевая кислота и ее соли**. Окислительные свойства перманганата калия в зависимости от pH среды (примеры). HMnO4 – марганцевая кислота, очень неустойчива, в водном растворе сильная кислота. Большинство ее солей, перманганатов, растворимы в воде, ион MnO4^- - красно-фиолетового цвета. Соединения марганца (7) – сильные окислители. Например при соприкосновении с Mn2O7 эфир и спирт воспламеняются. В зависимости от среди ион MnO4^- изменяется так: кислая срела: MnO4^- + 8H^+ + 5e = Mn^2+ + 4H2O нейтральная и щелочная среда: MnO4^- + 2H2O + 3e = MnO2 + 4OH^0; сильнощелочная среда: MnO4^- + e = MnO4^2-; при нагревании перманганаты обычно разлагаются: 2KMnO4 = K2MnO4 = MnO2 = O2

**41. Fe 3d^6 4s^2; Co 3d^7 4s^2; Ni 3d^8 43^2**

1. Устойчивые степени окисления: Fe – (+2), +3, (+6); Co +2,(+3); Ni +2. Радиус атома в ряду уменьшается. Сравнивая электродные потенциалы перехода из со +3 в со +2 у Fe (0,72) и Co (1,92) делаем вывод, что Fe(III) более устойчив, чем Fe(II). Co(III) – сильный окислитель.

2. Взаимодействие с кислотами

HCl, H2SO4 (разб): (все 3 металла) M + 2H^+ = M^2+ + H2

HNO3 (разб 30%): Fe + 4HNO3 = Fe(NO3)3 + NO + 2H2O; 3Co(Ni) + 8HNO3 = 3Co(Ni)(NO3)2 + 2NO + 4H2O

HNO3(k), H2SO4(k): на холоде пассивируются, при нагревании: Fe + 6HNO3 = Fe(NO3)3 + 3NO2 + 3H2O; Co(Ni) + 4HNO3 = Co(Ni)(NO3)2 + 3NO2 + 2H2O

3. Взаимодействие с щелочами – не реагируют.

4. Коррозия железа: 4Fe + 6H2O + 3O2 = 4Fe(OH)3; Fe^3+ + 3e = Fe (E = -0,12); Cu^2+ + 2e = Cu (E = 0,31) Cu – окислитель, поэтому он усиливает коррозию, Zn^2+ + 2e = Zn (E = 0,76) Zn – восстановитель, поэтому он ослабляет коррозию.

5. Железо – металл средней химической активности (во влажном воздухе легко окисляется). Кобальт несколько уступает железу (устойчив в обычных условиях, с O2 реагирует при 300 градусах цельсия). Никель еще менее активен (реакция с О2 при 500 градусах).

6. Соединения со +2.

Оксиды ЭО – тугоплавкие, не растворимы в воде и щелочах, но реагируют с кислотами проявляя основные свойства: ЭО + 2Н^+ = Э^2+ + H2 Гидроксиды Э(ОН)2 получают: M^2+ + 2OH^- = M(OH)2 это не очень слабые электролиты, их соли слабо гидролизуются, они проявляют основные ствойства в рекциях нейтрализации с кислотами. Восстановительная способность от железа к никелю уменьшается: Fe(OH)2(белый) +O2 (воздуха) = Fe(OH)3 (бурый); Co(OH)2 (розовый) + H2O2 = Co(OH)3 (бурый); Ni(OH)2 (зеленый) + Br2 + OH^- = Ni(OH)3 (черный). Соединения со +3. Fe(OH)3. Основные свойства: Fe(OH)3 + 3H^+ = Fe^3+ + 3H2O; кислотные свойства: Fe(OH)3 + xOH^- = [Fe(OH)3+x]^-x+3 (условия: нагревание, концентрир. Щелочь) в нейтральных растворах соли железа (3) гидролизуются в заметной степени (окраска становится желто-коричневой) соединения Fe(III) проявляют окислительные свойства.

**42. Fe 3d^6 4s^2**

1.Устойчивые степени окисления: Fe – (+2), +3, (+6). Сравнивая электродные потенциалы перехода из со +3 в со +2 у Fe (0,72) и Co (1,92) делаем вывод, что Fe(III) более устойчив, чем Fe(II).

2.Взаимодействие с кислотами HCl, H2SO4 (разб): M + 2H^+ = M^2+ + H2

HNO3 (разб 30%): Fe + 4HNO3 = Fe(NO3)3 + NO + 2H2O; HNO3(k), H2SO4(k): на холоде пассивируются, при нагревании: Fe + 6HNO3 = Fe(NO3)3 + 3NO2 + 3H2O;

Взаимодействие с щелочами – не реагируют.

3.Коррозия — это самопроизвольное разрушение металлов в результате химического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Железо – металл средней химической активности (во влажном воздухе легко окисляется): 4Fe + 6H2O + 3O2 = 4Fe(OH)3; Fe^3+ + 3e = Fe (E = -0,12); Cu^2+ + 2e = Cu (E = 0,31) Cu – окислитель, поэтому он усиливает коррозию, Zn^2+ + 2e = Zn (E = 0,76) Zn – восстановитель, поэтому он ослабляет коррозию.

4.Соединения со +2.

Оксид FeО – тугоплавкий, не растворим в воде и щелочах, но реагирует с кислотами проявляя основные свойства: FeО + 2Н^+ = Fe^2+ + H2 Гидроксиды Fe(ОН)2 получают: Fe^2+ + 2OH^- = Fe(OH)2 это не очень слабый электролит, его соли слабо гидролизуются; он проявляют основные ствойства в реакциях нейтрализации с кислотами. Восстановительная способность от железа к никелю уменьшается: Fe(OH)2(белый)+ O2 (воздуха) = Fe(OH)3 (бурый); Co(OH)2 (розовый) + H2O2 = Co(OH)3 (бурый); Ni(OH)2 (зеленый) + Br2 + OH^- = Ni(OH)3 (черный). Соединения со +3. Fe(OH)3. Основные свойства: Fe(OH)3 + 3H^+ = Fe^3+ + 3H2O; кислотные свойства: Fe(OH)3 + xOH^- = [Fe(OH)3+x]^-x+3 (условия: нагревание, концентрир. Щелочь соединения Fe(III) проявляют окислительные свойства.

5.в нейтральных растворах соли железа (3) гидролизуются в заметной степени

6.Биологическая роль: железо присутствует в организмах всех растений и животных как микроэлемент, то есть в очень малых количествах (в среднем около 0,02%). Большая часть его является главным действующим элементом гемоглобина крови(участие в транспорте кислорода), остальное входит в состав ферментов других клеток, катализируя процессы дыханияв клетках. Недостаток железа проявляется как болезнь организма (хлороз у растений и анемия у животных).

**43. Для железа (II)** наиболее типично корд. Число 6. В водных растворах существуют катионные аквакомплексы. При выпаривании из водных растворов обычно образуются кристаллогидраты, например, Соль мора: (NH4)2Fe(SO4)2\*6H2O. Производные анионных комплексов Fe(II) – ферраты в большинстве малостойки и напоминают двойные соли. Наиболее устойчив цианидный комплекс [Fe(CN)6]^4-. Желтая кровяная соль K4[Fe(CN)6] используют для обаружения Fe^3+: FeCl3 + K4[Fe(CN)6] = KFe[Fe(CN)6] + 3KCl. Получившееся вещество – берлинская лазурь. Корд.число Fe(III) равно 6 и 4. Анионные комплексы Fe(III) устойчивее и легче образуются, чем таковые для Fe(II). Так, свежеполученный Fe(OH)3 заметно растворяется в концентрированных щелочах образуя гексагидроксоферраты типа M3[Fe(OH)6] . Особо устойчив гексацианоферрат (III) – ион [Fe(CN)6]^3-. Наибольшее значение из цианоферратов (III) имеет K3[Fe(CN)6] – красная кровяная соль. Она в частности является реактивом на ионы Fe^2+, дает с ними интенсивно-синий гексацианоферрат (III) калия-железа (II) (турнбуллева синь): FeCl2+ K3[Fe(CN)6] = KFe[Fe(CN)6] + 2KCl, как показали исследования, турнбуллева синь и берлинская лазурь полностью идентичны, их кристаллы образованы полиядерными ионами [Fe2(CN)6]^- и ионами K^+. У Co +2 устойчивые коодринац. Числа 6 и 4. Из катионных комплексов наиболее характеры ярко-розовые аквакомплексы [Co(H2O)6]^2+. Анионные комплексы Co (II) обычно тетраэдрические, окрашены в синий и фиолетовый цвета. образуются при взаимодействии соответствующих соединений Co с однотипными оснОвными соединениями. большинство призводных таких комплексов по устойчивости относятся к двойным солям. В СО +3 для Co характерны многочисленные катионные, анионные и нейтральные комплексы с корд.числом. Аквакомплексы нестабильны, так как являются сильными окислителями. Большинство комплексов никеля (II) имеет октаэдрическое строение. Устойчивыми являются аква- и аминокомплексы. За счет последних гидроксид никеля может растворяться в присутствии аммиака и солей аммония: Ni(OH)2 + 6NH3 = [Ni(NH3)6](OH)2 Влияние комплексообразования на устойчивость степени окисления +3 у железа и кобальта.

**44. Cu, Ag, Au (n-1)d^10 ns^1** (должно быть 9 электронов, но 10 более устойчиво, поэтому происходит переход) 1.Свойства: радиус растет (у Ag и Au равны), энергия ионизации растет. Характерные степени окисления: у меди +2 (+1), у золота +3(+1), у серебра +1. Элементы могут образовывать как катионные так и анионные комплексы. По мере повышения ст.ок. тенденция к образованию анионных комплексов возрастает. Все растворимые соединения ядовиты.

2.Простые вещества. Медь, серебро и золото – металлы красного, белого и желтого цветов. T плавления растет в ряду Ag-Au-Cu, а кипения – Ag-Cu-Au. Химическая активность невелика и убывает с ростом порядкового номера (об этом свидетельствуют энергии гиббса образования их бинарных соединений). Легче всего реагируют с галогенами (Cu при обычной t, остальные при нагревании). С кислородом непосредственно реагирует только медь (CuO, Cu2O), с серой Cu и Ag.

3.Взаимодействие с кислотами: HCl, H2SO4 (разб) не реагируют

HNO3 (разб и конц), H2SO4 (конц) при нагревании: 3Cu + 8HNO3 (разб) = 3Cu(NO3)2 + 2NO + 4H2O; Cu(Ag) + 2HNO3 (конц) = Cu(Ag)(NO3)3+ NO2 + H2O

4.Взаимодействие с комплексообразователями

Сl^-: Au + HNO3 + 4HCl = H[AuCl4] + NO + 2H2O

CN^-: 4Au(Cu,Ag) + 8NaCN + 2H2O + O2 = 4Na[Au(Cu,Ag)(CN)2] + 4NaOH

NH3: 2Cu + 8NH3 + 2H2O + O2 = 2[Cu(NH3)4](OH)2

5.Соединения Cu

СО +1. Cu2O, Cu2S, растворимость в ряду CuCl, CuBr, CuI уменьшается, а устойчивость увеличивается.

СО +2. Соединения проявляют кислотные: CuO(Cu(OH)2) + 2H^+ = Cu^2+ + H2O; и основные свойства: Cu(OH)2 + 2OH^-(конц) = [Cu(OH)4]^2. Значит Cu(OH)2 амфотерен с преобладанием основных свойств. Растворимые соли меди(2) гидролизуются (CuCl2, CuBr2, CuSO4, Cu(NO3)2). СuS, CuCO3, Cu3(PO4)2 – не растворимы, CuI2 – не существует. Соединения AgCO +1. Ag2O – не растворим. Гидроксид не сушествует: 2AgNO3 + 2KOH = Ag2O + 2HNO3 + H2O. Кислотные свойства: Ag2O +2HNO3 (разб) = 2AgNO3 + H2O; основные свойства: Ag2O + 2OH^- = 2[Ag(OH)2]^-. Серебро способно образовывать и катионные комплексы: Ag2O + 4NH3 + H2O = 2[Ag(NH3)2]^+ + 2OH^-. Соли серебра не гидролизуются, плохо растворимы (кроме AgF, AgNO3)

6.Биологическая роль: Медь является необходимым элементом для всех высших растений и животных. Медь встречается в большом количестве ферментов. В крови большинства моллюсков и членистоногих медь используется вместо железа для транспорта кислорода. Некоторые соединения меди могут быть токсичны при превышении ПДК в пище и воде.

**45. Zn, Cd, Hg (n-1)d^10 ns^2** Т.к. завершена d орбиталь, они отличаются от остальных d-элементов и похожи на p-элементы больших периодов.

1. Свойства: радиус растет вниз, энергия ионизации растет, устойчивые степени окисления: +2 (у Hg еще и +1). Электроны с d-орбиталей способны к участию в донорно-акцепторном взаимодействии. При этом в ряду донорная способность возрастает. Поэтому их ионы проявляют ярко выраженную тенденцию к образованию комплексных соединений. Высокая устойчивость 6s^2-электронной пары накладывает отпечаток на все свойства ртути и обуславливает ее существенное отличие от цинка и кадмия. В частности, в противоположность соединениям Zn и Cd большинство соединений ртути мало устойчивы. Далее, в отличие от цинка и кадмия для ртути характерны производные радикала Hg2^2+ (в нем атомы соединены ковалентной связью). В этих производных ст.ок. ртути +1.

2. Простые вещества: в виде простых веществ это серебристо-белые металлы. Но во влажном воздухе постепенно покрываются пленками оксидов и теряют блеск. Все три достаточно легкоплавки. Свойства: t плавления уменьшается, t кипения уменьшается. По химической активности уступают щелочно-земельным металлам. При этом с ростом атомной массы химич. Активность понижается.

3. Взаимодействие с кислотами

HCl, H2SO4(разб): Zn(Cd) + 2H^+ = Zn(Cd)^2+ + H2; Hg – не реагирует

HNO3 (конц), H2SO4 (конц): Zn + H2SO4 = Zn^2+ + S; Zn + HNO3 = Zn^2+ + NH3; Hg + H2SO4 = Hg^2+ + SO2; Hg + HNO3(конц) = Hg^2+ +NO; 6Hg + 8HNO3(разб) = 3Hg2(NO3)2 + 2NO + 4H2O

4. взаимодействие с щелочами: Zn + 2OH^- + 2H2O = [Zn(OH)4]^2- + H2

5. соединения

Zn: ZnO, Zn(OH)2 – амфотерные соединения: основные - (ZnO)Zn(OH)2 + 2H^+ = Zn^2+ + 2H2O; кислотные – (ZnO)Zn(OH)2 + 2OH^- = [Zn(OH)4]^2-Cd: CdO, Cd(OH)2 – более оснОвные: (CdO)Cd(OH)2 + 2OH^- = [Zn(OH)4]^2-Hg: HgO, Hg20 – проявляют только основные свойства, гидроксидов не существует. Hg2Cl2 – каломель, HgCl2 – сулема.

 6. экологическая роль Кадмий: кадмий, и все его соединения токсичны, что связано, в частности, с его способностью связывать серосодержащие ферменты и аминокислоты. Кадмий —способен накапливаться в организме. Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей. Ртуть: Хлорид ртути (I), который называется каломель, используется в пиротехнике, а также в качестве фунгицида. В ряде стран каломель используется в качестве слабительного. Токсическое действие каломели проявляется особенно тогда, когда после приема её внутрь не наступает слабительное действие и организм долгое время не освобождается от этого препарата. Хлорид ртути (II), который называется сулема, является очень токсичным. Сулема применялась в медицине как дезинфицирующее средство, в технике она используется для обработки дерева, получения некоторых видов чернил, травления и чернения стали. Пары? ртути, а также металлическая ртуть очень ядовиты, могут вызвать тяжёлое отравление. Ртуть и её соединения (сулема, каломель, цианид ртути) поражают нервную систему, печень, почки, желудочно-кишечный тракт, при вдыхании - дыхательные пути (а проникновение ртути в организм чаще происходит именно при вдыхании её паров, не имеющих запаха). По классу опасности ртуть относится к первому классу (чрезвычайно опасное химическое вещество). Опасный загрязнитель окружающей среды, особенно опасны выбросы в воду, поскольку в результате деятельности населяющих дно микроорганизмов происходит образованием растворимой в воде и токсичной метилртути.