

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ Е. В. БАРКОВСКИЙ

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ



Серия «Для школьников и абитуриентов»

А.И. Врублевский
Е.В. Барковский

Химия элементов

Современный курс

Минск
ООО «Юнипресс»
2002

Атомные характеристики водорода

Массовые числа природных изотопов ¹	Орбитальный радиус атома, нм	Первая энергия ионизации, кДж/моль	Средство к электрону, кДж/моль	Относительная электроотрицательность ²	Степень окисления в соединениях с другими элементами
1(99,9849)					
2(0,0139)	0,050	1312,1	72,76	2,1	-1, +1
3(0,0012)					

¹ В скобках указана массовая доля изотопов в их природной смеси.

² Здесь и далее значения относительных электроотрицательностей элементов (ОЭО) приведены по шкале Олреда и Рохова.

сфере он распределяется следующим образом: в мировом океане — 250 кг, в континентальных водах — 45 кг, в атмосфере — 3 кг. Поэтому можно утверждать, что свойства природного водорода обусловлены в основном свойствами протия.

В периодической системе элемент водород обычно помещают одновременно в первую группу (подгруппу щелочных металлов) и в седьмую группу (подгруппу галогенов). Это объясняется наличием у элемента водорода свойств, роднящих его как со щелочными металлами, так и с галогенами (табл. 1.2).

Сходство свойств водорода со свойствами галогенов и щелочных металлов наблюдается и для простых веществ. Некоторые физико-химические свойства простого вещества водорода приведены в табл. 1.3.

Подобно первым представителям галогенов (фтор, хлор) простое вещество водород при стандартных условиях находится в газообразном агрегатном состоянии, молекулы водорода также двухатомны. Как и галогены, водород в твердом состоянии не проводит электрический ток (диэлектрик).

В то же время для водорода в химических реакциях, как и для щелочных металлов, характерны восстановительные

Сопоставление некоторых атомных характеристик водорода, щелочных металлов и галогенов

Сходство водорода с галогенами	Сходство водорода со щелочными металлами
1. Возможность проявления отрицательной степени окисления (KH^{-1} , CaH_2^{-1})	1. Также относится к семейству s-элементов
2. До завершения внешнего энергетического уровня тоже не хватает одного электрона	2. Подобно щелочным металлам, в большинстве соединений проявляет степень окисления +1 (H^{+1}Cl , CH_4^{+1} , H_2O^{+1} , NH_3^{+1})
3. Значение первой энергии ионизации для водорода ближе к таковой для галогенов (в случае фтора 1681,1 кДж/моль), чем для щелочных металлов (для натрия 495,8 кДж/моль)	3. Содержит один валентный электрон

Основные физико-химические свойства простого вещества водорода

Агрегатное состояние при стандартных условиях ¹	Состав молекул	Плотность, г/л, 273 К	$t_{\text{пл}}$, °C	$t_{\text{кип}}$, °C	E° , В, процесса ² $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2^0$
Бесцветный газ	H_2	0,08988	-258,99	-252,72	0,000

¹ Стандартные условия: $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 101,3 \text{ кПа}$.

² E° — значение стандартного электродного потенциала.

свойства: взаимные вытеснительные свойства водорода и в целом металлов отражаются рядом стандартных электродных потенциалов. Наконец, для водорода, подобно щелочным металлам и металлам вообще, характерна высокая теплопроводность.

По совокупности атомных характеристик и свойствам простых веществ водород ближе к галогенам; например, для водорода нет ионных соединений со степенью окисления водорода +1 (для щелочных металлов такие соединения наиболее характерны), тогда как ионные соединения со степенью окисления водорода -1 для водорода известны (гидриды щелочных и щелочноземельных металлов). Для галогенов степень окисления -1 в соединениях наиболее характерна. По значениям энергии ионизации водород и галогены также более близки между собой, чем водород и щелочные металлы. На этом основании водород обычно помещают в подгруппу галогенов, а в подгруппе щелочных металлов химический символ водорода заключают в скобки.

Следует, однако, иметь в виду, что вопрос о положении водорода в периодической системе окончательно не решен, поскольку нельзя признать абсолютное сходство свойств водорода ни со щелочными металлами, ни с галогенами. Безоговорочное помещение водорода в подгруппу галогенов противоречит электронному строению атомов: галогены относятся к семейству р-элементов, а водород — элемент s-семейства. Нельзя забывать, что водород — уникальный элемент, в атоме которого валентный электрон не экранирован от ядра другими электронами, т. е. находится непосредственно в сфере притяжения ядра. Это обуславливает особенности свойств как самого водорода, так и его катиона H^+ , проявление специфичной водородной связи. В настоящее время предлагается отнести водороду в периодической системе одну протяженную клетку (полосу) над всеми элементами второго периода (исключая неон).

1.2. Нахождение водорода в природе

На Земле водород находится главным образом в связанном состоянии, т. е. в виде соединений с атомами других элементов (вода H_2O , метан CH_4). Как химический элемент водород входит также в состав природного газа (основной компонент метан), нефти, белков, жиров, углеводов.

Свободного (молекулярного) водорода в атмосфере Земли очень мало (объемная доля $5 \cdot 10^{-5}\%$); как легкий газ он находится в основном в верхних слоях атмосферы. Небольшие количества свободного водорода содержатся в вулканических и природных газах.

В земной коре массовая доля водорода составляет 0,88% (девятое место среди всех элементов), однако по числу атомов (мольная доля 15,52%) водород стоит уже на третьем месте.

Если кислород — самый распространенный элемент на Земле, то водород — самый распространенный элемент во Вселенной. Водород составляет свыше 90% атомов и приблизительно 75% массы Вселенной. Примерно половина массы Солнца приходится на водород; водород входит в состав атмосферы таких планет, как Юпитер, Сатурн, Уран. Водород — первичный элемент, из которого в недрах звезд синтезируются все другие химические элементы.

1.3. Физические свойства водорода

При обычных условиях* водород — газ без цвета, запаха и вкуса; плотность его составляет примерно 0,09 г/л (самое легкое вещество на Земле). Легкие молекулы водорода движутся с огромной скоростью (порядка 1800 м/с), поэтому теплопроводность водорода очень высока — в семь раз больше, чем у воздуха. Это означает, например, что нагретый кусок металла в атмосфере водорода остывает в семь раз быстрее, чем на воздухе.

Так как молекулы водорода неполярны и содержат всего лишь два электрона, водород очень трудно сжимается ($t_{\text{крит}} = -252,72^\circ\text{C}$), уступая в этом отношении только гелию. Жидкий водород выглядит как вода, но плотность его настолько мала, что корковая пробка в нем тонет. Подобно всем веществам, молекулы которых неполярны, в воде водород растворяется плохо (2 объема в 100 объемах воды в обычных условиях), однако очень хорошо поглощается некоторыми металлами (никелем, платиной, палладием). Например,

* Под таковыми понимаются условия жилой комнаты, лаборатории.

1 объем палладия может растворить до 900 объемов водорода. При нагревании насыщенного водородом палладия водород легко выделяется обратно.

Молекулы водорода благодаря своей малой массе и размерам обладают высокой скоростью диффузии и способны легко проникать через стенки сосуда, в котором содержится водород. Например, наполненный водородом и тщательно высушенный ниткой шарик спустя довольно короткое время «сдувается». При температуре порядка 300—600°C водород способен диффундировать сквозь стенки металлического сосуда, в который он заключен. Это используется для получения водорода очень высокой чистоты, так как содержащиеся в нем в виде примесей другие газы (пары воды, кислород, азот) не способны проникать сквозь металл и задерживаются в сосуде.

1.4. Химические свойства водорода

1.4.1. Особенности химических свойств водорода

Простое вещество водород существует в виде двухатомных молекул H_2 , в которых атомы водорода соединены между собой связью, образованной за счет перекрывания $1s$ атомных орбиталей (рис. 1.1):

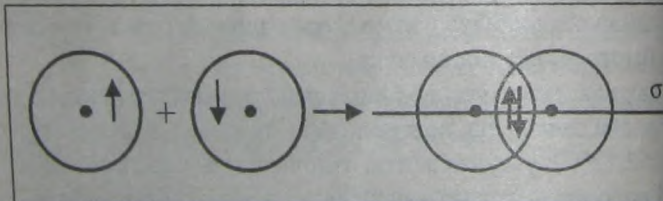


Рис. 1.1. Образование σ -связи в молекуле водорода

Таким образом, связь в молекуле водорода ковалентная неполярная, одинарная и σ -типа.

Из-за малых размеров $1s$ -орбитали электронная плотность в междядерном пространстве в случае молекулы H_2 довольно высока. Этим объясняется высокая энергия связи $H-H$

Водород

в молекуле H_2 (436 кДж/моль)* и малая химическая активность простого вещества водорода при обычных условиях. Активность водорода резко возрастает с ростом температуры и в присутствии катализаторов. Особенно высока активность атомарного водорода, так как реакции с ним не требуют разрыва связей $H-H$. В соединениях водород одновалентен, поскольку его атом содержит только одну валентную орбиталь.

Значение относительной электроотрицательности водорода промежуточное между ОЭО металлов и неметаллов и равно 2,1. Поэтому водород в химических реакциях может выступать как окислитель (с менее электроотрицательными элементами), так и восстановитель (с более электроотрицательными элементами). Однако окислительные свойства водорода из-за небольшого значения энергии сродства к электрону (≈ 71 кДж/моль) выражены менее ярко, чем восстановительные. Поэтому образование гидрид-иона H^- наблюдается только при взаимодействии водорода с наиболее активными металлами — щелочными и щелочноземельными.

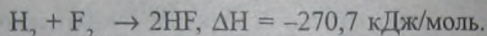
Несмотря на то что в большинстве соединений степень окисления водорода формально равна +1, образование положительного иона водорода (в отличие от гидрид-иона) практически не осуществляется. Во-первых, этому препятствует довольно высокое значение энергии ионизации атома водорода (см. табл. 1.1); во-вторых, ион H^+ в обычных условиях просто не может существовать, поскольку представляет собой по сути «голый» протон.

Так как радиус частицы H^+ чрезвычайно мал ($\approx 0,53 \cdot 10^{-8}$ см), для нее характерны высокая плотность электрического заряда и, как следствие, высокая поляризующая способность (т. е. способность оттягивать на себя электронную плотность). Поэтому во всех соединениях водорода с неметаллами связи не ионные, а ковалентные полярные.

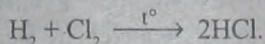
* Заметный распад молекул H_2 на атомы происходит при очень высокой температуре ($\approx 2000^\circ C$).

1.4.2. Взаимодействие водорода с простыми веществами

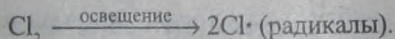
Водород как восстановитель. При обычных условиях (более того, даже в темноте или при температуре -250°C) сильным экзотермическим эффектом* водород реагирует только с наиболее активным галогеном — фтором (реакция протекает по цепному механизму со взрывом):



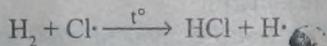
При освещении или нагревании водород реагирует с хлором:



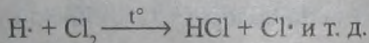
Как и реакция со фтором, взаимодействие водорода с хлором протекает по цепному свободнорадикальному механизму, причем вначале образуются радикалы галогена, поскольку энергия связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ (243 кДж/моль) меньше, чем энергия связи $\text{H}-\text{H}$ (436 кДж/моль):



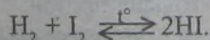
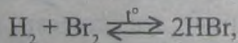
Затем радикалы галогена взаимодействуют с водородом:



и далее

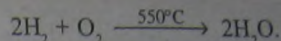


С бромом и иодом водород реагирует при нагревании: $400-500^\circ\text{C}$ и обратимо:



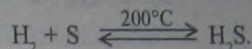
При нагревании (в присутствии платины как катализатора даже при комнатной температуре) водород взаимодействует с кислородом воздуха:

* Принятая в настоящем пособии система знаков и обозначений тепловых эффектов реакций подробно рассматривается в § 1.7 (пункт 1.7.1). Настоятельно рекомендуем изучить этот материал, так как дальнейшее изложение часто опирается на данные об энергетике химических и физико-химических явлений.



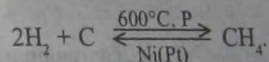
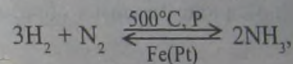
Взаимодействие водорода с кислородом так же, как и с другими простыми веществами, протекает по свободнорадикальному механизму через стадию образования радикалов $\cdot\text{OH}$.

С серой водород реагирует обратимо и при нагревании:



Выше 200°C равновесие процесса смещается в сторону разложения сероводорода, т. е. влево, ниже — в сторону его образования (вправо), однако при $t^\circ < 200^\circ\text{C}$ скорость образования сероводорода чрезвычайно мала.

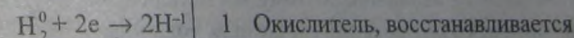
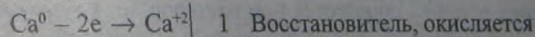
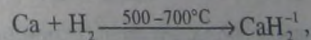
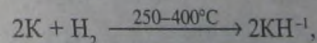
Так же обратимы протекающие при нагревании реакции водорода с азотом и углеродом, скорость которых резко возрастает при использовании катализаторов:



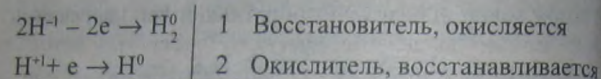
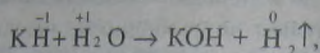
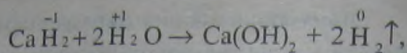
В последней реакции частично образуются и другие алканы, ацетилен.

— д

Водород как окислитель. При нагревании водород реагирует со щелочными и щелочноземельными металлами; полученные соединения называются **гидридами**:

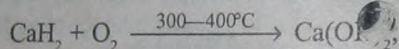


Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов обладают основными свойствами, в частности легко разлагаются водой с образованием щелочей; в этих реакциях гидрид-ион H^{-} играет роль восстановителя, окислителем является водород, входящий в состав воды:

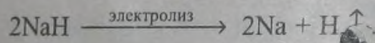


Видно, что из двух атомов водорода воды участие в окислительно-восстановительном процессе принимает только один атом (второй атом водорода в составе группы OH входит в состав полученной щелочи). Таким образом, **гидриды металлов — сильные восстановители.**

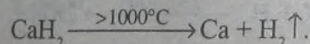
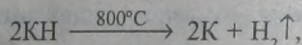
Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов при нагревании окисляются кислородом с образованием гидридов:



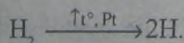
при электролизе расплавов этих гидридов на аноде выделяется водород:



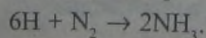
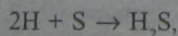
при нагревании в вакууме гидриды активных металлов разлагаются:



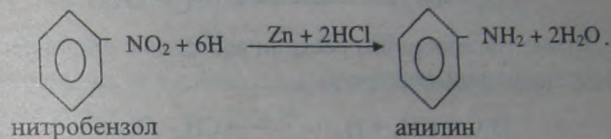
Как уже отмечалось, более активен **атомарный водород**. Атомарный водород образуется при растворении водорода в платине, никеле, палладии, поэтому эти металлы используют как катализаторы реакций с участием водорода:



Атомарный водород уже при обычных условиях реагирует с серой, азотом:

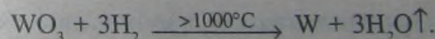
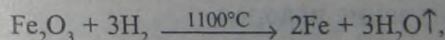
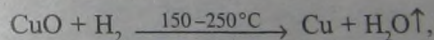


В химической практике реакции с атомарным водородом проводят так, чтобы процессы гидрирования какого-то вещества и получения водорода протекали одновременно и в одной и той же реакционной среде. В этом случае атомарный водород не успевает объединиться в молекулы и реагирует «в момент выделения» (*in statu nascendi*). Именно таким образом, например, гидрируют нитробензол с образованием анилина: в реакционной смеси одновременно протекает реакция образования атомарного водорода (источником которого может служить реакция цинка или железа с соляной кислотой) и реакция гидрирования:



1.4.3. Взаимодействие водорода со сложными веществами

Водород — дешевый и доступный восстановитель, поэтому широко используется для получения металлов посредством их восстановления из оксидов:



Однако нельзя использовать водород для получения из оксидов тех металлов, сродство которых к кислороду выше, чем для водорода (т. е. энтальпия образования оксида металла более отрицательна, чем оксида водорода (воды)). К таковым металлам в первую очередь относятся бериллий, алюминий, магний, а также щелочные и щелочноземельные металлы. Водород выступает в роли восстановителя и в реакциях с солями металлов, бинарными соединениями неметаллов:

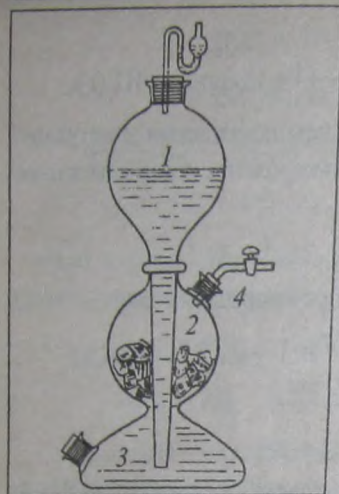


Рис. 1.2. Аппарат Киппа для получения газов
1 — воронка; 2 — средний шар; 3 — нижняя часть прибора; 4 — тубус

Практически реакция происходит в так называемом аппарате Киппа (рис. 1.2). С этой целью гранулы цинка или железа вносят через тубус (кран) в средний шар, заполняя его примерно наполовину. В тубус вставляют трубку с краном. В воронку наливают кислоту, чтобы она наполовину запол-

нила нижнюю часть аппарата; затем кран в среднем шаре закрывают и дают кислоте подняться до половины воронки. Если теперь открыть кран, то кислота поднимается в средний шар, реагирует с металлом; наблюдается выделение водорода, который выпускают через кран в среднем шаре. Через некоторое время кран закрывают, при этом кислота перетекает в нижнюю часть аппарата и в воронку под действием возрастающего давления газа в среднем шаре, поэтому выделение газа прекращается. Если снова открыть кран, то накопившийся газ выделится через него, кислота снова поднимается в средний шар, и так до тех пор, пока давление газа не уменьшится.

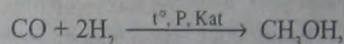
Водород в данном эксперименте собирают в пробирку, перевернутую вверх дном (водород легче воздуха примерно в 14,5 раза!). Для качественного обнаружения водорода пробирку с небольшим его количеством поджигают (следует отнести пробирку на 2—3 м от аппарата Киппа). Водород при этом сгорает с характерным «хлопком».

1.6. Применение водорода

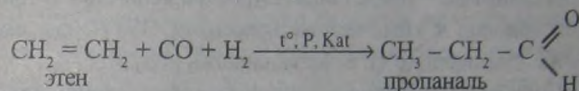
Производство водорода занимает одно из первых мест в общем производстве газов. Большие его количества используются для синтеза аммиака, получения синтетической соды

кислоты, превращения жидких растительных жиров в твердые, превращения твердого топлива (каменный уголь) или тяжелых остатков переработки нефти в более ценное легкое моторное топливо. Самым большим по объему потребителем водорода является нефтяная промышленность, где водород используется для очистки нефти от соединений серы.

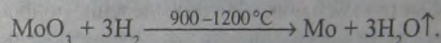
В промышленном органическом синтезе водород также используют для получения метанола:



альдегидов, кетонов:



В металлургии водород используют для получения таких, например, металлов, как молибден и вольфрам (реже железо и медь), восстановлением их оксидов:

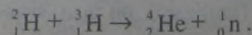


Атомарный водород применяется в горелках, позволяющих достичь температуры $\approx 4000^\circ\text{C}$. Такой температуры достаточно для резки и сваривания самых тугоплавких металлов (например, для вольфрама $t_{\text{пл}} \approx 3400^\circ\text{C}$).

В настоящее время интенсивно изучается вопрос об использовании водорода в качестве экологически чистого топлива, так как единственным продуктом его сгорания является вода. Теплота сгорания водорода (в расчете на 1 моль) в три раза больше, чем нефти и нефтепродуктов.

Жидкий водород нашел применение в ракетной технике как одно из наиболее эффективных реактивных топлив.

Взаимодействие между собой изотопов водорода дейтерия и трития используют в термоядерных реакциях (т. е. в реакциях слияния легких атомных ядер в более тяжелые) для достижения сверхвысоких температур порядка нескольких миллионов градусов:



В результате этой реакции выделяется колоссальное количество энергии ($1,705 \cdot 10^9$ кДж на каждый 1 моль образовавшегося гелия), за счет чего и развивается высокая температура.

1.7. Дополнения

1. Первооткрывателем водорода считается английский ученый Г. Кавендиш (1766), который изучал свойства водорода (например, при горении образует воду) и назвал его «горючим воздухом». А. Лавуазье установил, что «горючий воздух» на самом деле представляет простое вещество, и причислил водород к химическим элементам (1787), дав ему название hydrogenium (т. е. «рождающий воду»).

2. Поскольку различия в массах атомов изотопов водорода значительны, протий, дейтерий, тритий и их соединения заметно различаются по физическим и химическим свойствам (изотопный эффект). Например, неодинаковы скорости протекания реакций синтеза бромидов протия и дейтерия (выше скорости реакций с протием); химические реакции тяжелой водой D_2O протекают значительно медленнее, чем обычной водой (поэтому при длительном электролизе обычной воды D_2O накапливается в электролизере).

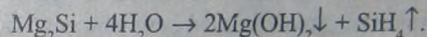
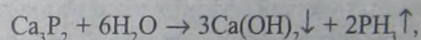
3. Как уже отмечалось, в свободном виде частица H при обычных условиях не существует; в водных растворах, например, катионы водорода полностью находятся в гидратированном состоянии в виде катиона оксония (гидроксония) H_3O^+ . Присоединяясь к молекулам, ион H^+ изменяет их распределение электронной плотности, увеличивая тем самым реакционную способность вещества. Это свойство протона особенно широко используется в органической химии (кислотный катализ).

4. В широком смысле гидридами называются соединения водорода с менее электроотрицательными, чем водород, элементами. Гидриды можно классифицировать по типу химической связи, кислотно-основным характеристикам и по отношению к воде. Например, по типу химической связи раз-

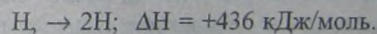
личают ионные (или солеобразные) гидриды — соединения водорода со щелочными, щелочноземельными металлами, магнием и некоторыми другими активными металлами; ковалентные гидриды — соединения водорода с неметаллами (B, P, As, Si); металлоподобные гидриды — соединения водорода с d- и f-элементами.

Иногда в отдельную группу выделяют так называемые комплексные гидриды. Это соединения, содержащие гидрид-ион H^- , координированный с ионами металла, например: $Li[AlH_4]$ — алюмогидрид лития, $Na[BH_4]$ — борогидрид натрия. Данные вещества широко используются в органической химии как источники гидрид-ионов для восстановления в сухом диэтиловом эфире альдегидов, кетонов, сложных эфиров и карбоновых кислот в соответствующие спирты.

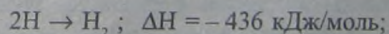
5. Реакции водорода с фосфором и кремнием протекают с чрезвычайно малым выходом и практического значения не имеют. Водородные соединения фосфора и кремния получают косвенным путем, например:



6. Важно уяснить, что при работе горелки на атомарном водороде высокая температура достигается не за счет горения водорода, а за счет теплоты образования его молекул из атомов. С этой целью молекулярный водород пропускают через электрическую дугу между двумя вольфрамовыми электродами, при этом молекулы распадаются на атомы:



Соединение атомов водорода в молекулы осуществляется на поверхности металла:



выделяющаяся энергия поглощается металлами, вследствие чего они разогреваются до очень высокой температуры.

7. Экспериментально рассчитанный диаметр молекулы H_2 равен 0,247 нм, что больше удвоенного диаметра атома H

($\approx 0,1$ нм). Это означает, что молекула водорода «раздавлена», согласно теоретическим расчетам, при сверхвысоких давлениях, приблизительно равных $2,5 \cdot 10^{11}$ Па, и низкой температуре можно как бы «раздавить» молекулы H_2 и превратить их в скопление отдельных протонов, между которыми свободно перемещаются обобществленные электроны.

Предполагается, что в жидком «металлическом» состоянии водород находится внутри планеты Юпитер.

8. Любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии, т. е. характеризуется энергетическим эффектом. Это объясняется тем, что в результате химической реакции разрываются одни химические связи и образуются другие, с новой энергией.

Реакции, протекающие с выделением энергии, принято называть экзотермическими, а с поглощением энергии — эндотермическими.

Энергетический эффект химической реакции обычно проявляется в виде теплоты, поэтому в литературе вместо термина «энергетический эффект» часто используют равнозначный в этом случае термин «тепловой эффект» реакции.

Энергетический (тепловой) эффект реакции зависит от условий ее протекания (давления, температуры, агрегатного состояния реагентов и продуктов реакции и др.). Чаще всего химические реакции протекают при постоянном давлении (например, реакции в естественных природных условиях, взаимодействие цинка с соляной кислотой в открытом стакане). Процессы, протекающие при постоянном давлении, называются **изобарными**. Энергетический (тепловой) эффект изобарного процесса в термодинамике* выражается изменением особой физико-химической величины — энтальпии и называется изменением энтальпии или просто энтальпией химического процесса. Энтальпия обозначается буквой H (лат.), ее изменение — ΔH . Энтальпия — одна из важнейших характеристик вещества, связанная с его энергосодержанием.

* Термодинамика — наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую, а также возможность самопроизвольного (т. е. без затраты энергии извне) протекания реакции.

Таким образом, **энтальпия химической реакции — это тепловой эффект реакции, измеренный при постоянном давлении.**

В термодинамике принята следующая система знаков изменения энтальпии:

а) в экзотермической реакции энтальпия реакционной системы* уменьшается (система теряет энергию), величина ΔH отрицательна ($\Delta H < 0$);

б) в эндотермической реакции энтальпия системы увеличивается (система приобретает энергию извне), величина ΔH положительна ($\Delta H > 0$) (рис. 1.3).

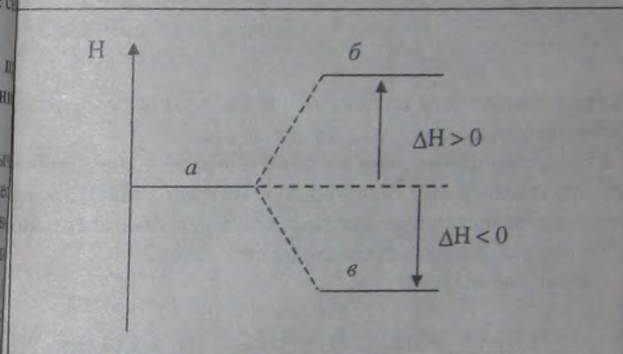


Рис. 1.3. Энтальпии реагентов (а) и продуктов для эндотермической (б) и экзотермической (в) реакций

Именно такая система обозначений и знаков тепловых эффектов и принята в настоящем пособии. В некоторых книгах используется другая, так называемая термохимическая система обозначений тепловых эффектов. В этом случае тепловой эффект обозначается буквой Q и считается положительным для экзотермической реакции и отрицательным — в случае эндотермической. Связь между термодинамическим

* Система — тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и реально или мысленно обособленных от окружающей среды (например, газ в баллоне). Все, что не входит в систему, называется внешней средой.

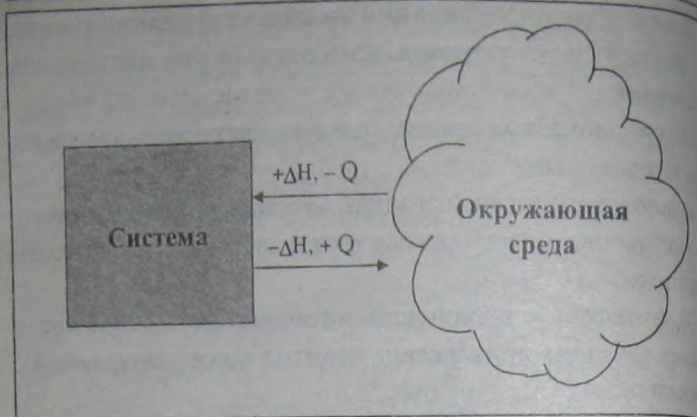
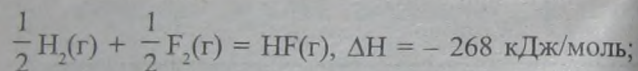


Рис. 1.4. Взаимосвязь между термодинамической и термохимической системами обозначения теплового эффекта реакции

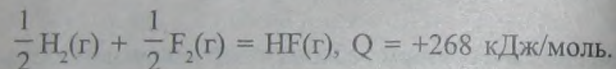
и термохимическим способами записи теплового эффекта реакции проста: $\Delta H = -Q$ и показана на рис. 1.4.

Ниже дан пример записи одного и того же термохимического уравнения (т. е. уравнения, в котором указаны вещества и знак энергетического эффекта, агрегатные состояния участников реакции) различными способами:

термодинамический:

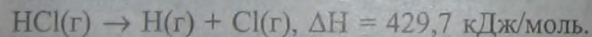


термохимический:



9. Энтальпия (энергия) химической связи ΔH х. св.

Энергия, поглощаемая при разрыве химических связей в молекулах, содержащихся в 1 моль газообразного вещества. Например:



Это означает, что энтальпия химической связи $\text{H}-\text{Cl}$ составляет 429,7 кДж/моль. Иногда вместо термина «энтальпия химической связи» употребляют выражение «энергия химической связи». Оба эти выражения эквивалентны. Та-

можно сказать, что энергия химической связи $\text{H}-\text{Cl}$ равна 29,7 кДж/моль.

Энтальпия химической связи является мерой ее прочности: чем больше ΔH х. св., тем прочнее связь.

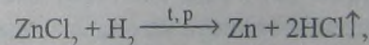
10. Идея использования водорода в качестве высокоэнергетического и экологически чистого топлива весьма заманлива, однако на пути ее реализации возникают следующие препятствия:

а) все известные к настоящему времени методы получения водорода экономически невыгодны в силу своей неэнергоёмкости;

б) плотность сжиженного или твердого водорода очень мала (в 10—15 раз меньше плотности воды), поэтому для хранения и транспортировки водорода потребуются очень большие по размерам емкости;

в) температура пламени горения водорода выше, чем природного газа или угля, а это способствует образованию при горении водорода в воздухе основных загрязнителей атмосферы — ядовитых оксидов азота.

11. При повышении давления равновесие реакций восстановления водородом металлов из водных растворов их солей, согласно принципу Ле Шателье, смещается вправо. Поэтому при достаточно высоком давлении ($3,6 \cdot 10^4$ кПа) и температуре порядка 330°C водород способен вытеснить из растворов солей даже такой достаточно активный металл, как цинк:



т. е. стандартная реакция получения водорода протекает в обратном направлении.

12. Рассмотрим более подробно вопрос о взаимосвязи температур фазовых переходов со строением молекул вещества. В случае веществ, молекулы которых неполярны (водород, галогены, кислород и т. п.), переход из одного агрегатного состояния в другое при понижении или повышении температуры связан с конкуренцией между энергией хаотического теплового движения молекул и энергией особых межмолекулярных сил, называемых дисперсионными. Та-

кие силы по своей природе являются электростатическими и обусловлены взаимодействием между собой мгновенных диполей отдельных молекул, которые возникают на короткие промежутки времени в неполярных молекулах вследствие хаотического движения электронов.

Тепловое движение молекул действует в направлении упорядочения структуры вещества, а дисперсионные силы в направлении придания ему более упорядоченного строения. При понижении температуры энергия теплового движения уменьшается (дисперсионные силы от температур зависят) и становится меньше энергии дисперсионного взаимодействия. В результате наблюдается переход вещества газообразного состояния в жидкое и далее — в твердое.

Дисперсионные силы тем выше, чем больше электронов содержит молекула (чем больше электронов, тем больше величина мгновенного диполя), поэтому между значениями $t_{\text{жл}}$ и $t_{\text{пл}}$ и числом электронов в неполярной молекуле наблюдается зависимость: чем меньше электронов в молекуле, тем ниже значения $t_{\text{жл}}$ и $t_{\text{пл}}$. Поскольку число электронов в молекуле, как правило, возрастает с ростом ее массы, можно утверждать: чем меньше масса молекулы, тем ниже для вещества значения температур фазовых переходов.

13. В 1984 г. Международный союз чистой и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендовал в качестве стандартного давления для термодинамических данных использовать значение 100 кПа (а не 101,3 кПа, как было ранее). Поскольку изменение давления стандартного состояния не влияет на стандартные значения большинства термодинамических величин, в данном пособии для давления стандартного состояния сохранена пока еще более привычная для химиков величина 101,3 кПа.

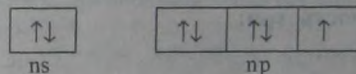
Глава 2

ГАЛОГЕНЫ

2.1. Общая характеристика элементов и простых веществ

Галогены — групповое название элементов главной подгруппы седьмой группы периодической системы, к которым относятся фтор F, хлор Cl, бром Br, йод I и астат At. Все галогены являются неметаллами.

Строение внешнего энергетического уровня атомов данных элементов в основном состоянии ns^2np^5 (n — номер периода, в котором находится галоген), т. е. галогены относятся к семейству p -элементов. Распределение валентных электронов по энергетическим подуровням атомов галогенов для основного состояния следующее:



Имея один неспаренный электрон на внешнем энергетическом np -подуровне, все галогены проявляют в соединениях валентность, равную единице. Для фтора, как элемента второго периода, максимальная теоретически возможная валентность равна четырем* (напомним, фтор расположен во втором перио-

* Авторы придерживаются принятой в большинстве учебников и учебных пособий по химии концепции, что численное значение валентности равно числу двухэлектронных двухцентровых ковалентных связей.

F	9
18,9984	
Фтор	
$2s^2 2p^5$	

Cl	17
35,4527	
Хлор	
$3s^2 3p^5$	

Br	35
79,904	
Бром	
$4s^2 4p^5$	

I	53
126,9045	
Йод	
$5s^2 5p^5$	

At	85
209,9871	
Астат	
$6s^2 6p^5$	

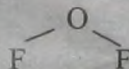
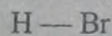
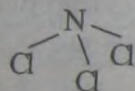
де и его атом не имеет близких по энергии вакантных орбиталей, на которые могут расспариваться спаренные s-электроны второго энергетического уровня).

Для атомов остальных галогенов характерны нечетные значения валентности, отличающиеся на два значения валентностей: один, три, пять и семь, что можно объяснить расспариванием валентных электронов на вакантные nd-орбитали:

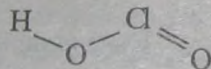
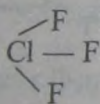
	ns	np	nd
Валентность один:	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$\square \square \square$
Валентность три:	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \square \square$
Валентность пять:	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \square$
Валентность семь:	\uparrow	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$

Приведем структурные формулы некоторых соединений галогенов с различными значениями валентности:

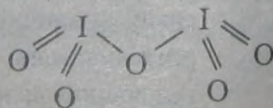
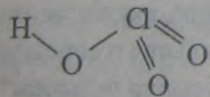
валентность один:



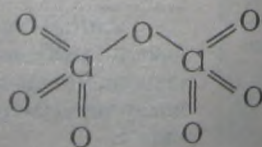
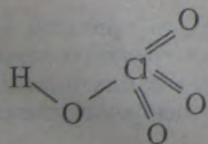
валентность три:



валентность пять:



валентность семь:



Некоторые атомные характеристики галогенов приведены в табл. 2.1

Таблица 2.1

Атомные характеристики галогенов¹

Элемент	F	Cl	Br	I
Атомные массовые числа природных изотопов (в скобках указаны массовые доли)	19(100)	35(75,77) 37(24,23)	79(50,56) 81(49,44)	127(100)
Орбитальный радиус атома, нм	0,040	0,073	0,085	0,105
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1681	1251	1142	1008
Сродство к электрону, кДж/моль	332,7	348,7	325,0	297,0
Относительная электроотрицательность	4,10	2,83	2,74	2,21
Степени окисления соединений ²	-1	$\frac{-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7}{+4, +5, +7}$	$\frac{-1, +1, +3, +5, +6}{+5, +6}$	$\frac{-1, +1, +3, +4, +5, +7}{+4, +5, +7}$

¹ Астат радиоактивен, сравнительно плохо изучен; в настоящем сообщении не рассматривается.

² Здесь и далее наиболее характерные степени окисления подчеркнуты.

Из табл. 2.1 видно, что с увеличением атомного номера при переходе от фтора к иоду значения орбитальных радиусов и энергий ионизации изменяются закономерно: радиусы атомов растут, а энергии ионизации уменьшаются. Следовательно, с ростом заряда ядра атома неметаллические свойства галогенов ослабевают. Наиболее резко увеличение радиуса и соответственно уменьшение энергии ионизации выражены при переходе от фтора к хлору. В других главных подгруппах наиболее резкое изменение атомных характеристик элементов также наблюдается при переходе от второго

периода к третьему. Это связано с появлением на третьем энергетическом уровне d-орбиталей.

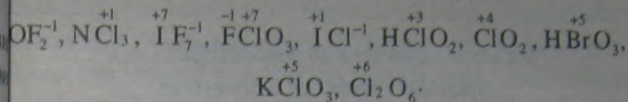
Для атомов всех галогенов характерны высокие значения энергий сродства к электрону. Это позволяет говорить о галогенах как о типичных неметаллах, проявляющих необычайно высокую склонность к присоединению электронов. Данный вывод вполне закономерен, если учесть, что для приобретения устойчивой восьмизлектронной оболочки атомам галогенов не хватает всего одного электрона. В каждом периоде соответствующий галоген является элементом с наиболее выраженными неметаллическими свойствами.

Обращает на себя внимание тот факт, что для фтора сродство к электрону меньше, чем для хлора. Это можно объяснить тем, что в небольшом по размерам атоме фтора велико межэлектронное расталкивание и приобретение дополнительного электрона дестабилизирует систему атомной электронной оболочка.

Как известно, лучшим критерием металлических и неметаллических свойств элемента является величина относительной электроотрицательности, которая одновременно учитывает и энергию ионизации атома, и его сродство к электрону. Для галогенов значения относительной электроотрицательности изменяются так же, как и энергии ионизации: с увеличением атомного номера величина ОЭО уменьшается. Это также подтверждает ослабление неметаллических свойств галогенов при переходе от фтора к йоду.

Фтор — самый электроотрицательный галоген и элемент вообще. В соединениях с другими элементами фтор проявляет единственную степень окисления, равную -1 , так что все его бинарные соединения следует называть фторидами. Например: $O^{+2}F_2^{-1}$ — дифторид кислорода (но не оксид фтора).

Для атомов остальных галогенов степень окисления -1 наиболее типична, однако в соединениях с более электроотрицательными элементами (кислород, азот, фтор) атомы хлора, брома и йода проявляют и положительные значения степени окисления (см. табл. 2.1). Приведем формулы соединений, содержащих галогены в различных степенях окисления:



В соответствии с высокими значениями относительной электроотрицательности связь галогенов в бинарных соединениях с типичными металлами (щелочными и щелочноземельными) имеет преимущественно ионный характер: CaF_2 , NaI , KCl , $LiBr$. В бинарных соединениях с неметаллами галогены образуют преимущественно ковалентные полярные связи, причем степень полярности связей наиболее выражена для соединений фтора: HF , CCl_4 , ICl , NCl_3 , I_2O_5 , Cl_2O_7 .

Как следует из данных табл. 2.1, элементы хлор и бром в природе представлены каждый двумя изотопами, тогда как фтор и йод относятся к категории изотопно-чистых элементов.

Характерные закономерности наблюдаются также и в изменении свойств простых веществ галогенов (табл. 2.2).

Хлор и фтор при стандартных условиях находятся в газообразном состоянии; далее, по мере увеличения числа электронов в молекуле дисперсионные силы между молекулами (молекулами) возрастают и агрегатное состояние последовательно становится жидким (бром) и твердым (йод). Соответственно температуры плавления и кипения простых веществ галогенов при переходе от фтора к бромю увеличиваются. В твердом состоянии все галогены образуют кристаллические решетки молекулярного типа, чем объясняются сравнительно низкие значения их $t_{пл}$ и $t_{кип}$, а также сравнительно малые различия между ними. Скорость испарения фтора настолько велика, что при нагревании он легко переходит в газообразное состояние, минуя жидкое (явление сублимации или возгонки), образуя фиолетовые пары, состоящие из молекул I_2 .

В свободном виде галогены существуют в виде двухатомных молекул G_2 , энергия связи в которых изменяется несколько неожиданным образом: для хлора она максимальна, а для фтора энергия связи такая же, как и для йода. Возможные причины такой зависимости энергии связи от природы гало-

Физико-химические характеристики простых веществ галогенов

Галоген	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Агрегатное состояние при стандартных условиях	Газ	Газ	Жидкость	Кристалл
Цвет	Желтый	Желто-зеленый	Красно-бурый	Черно-синий
Состав молекул	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Плотность	1,696 г/л	3,214 г/л	3,123 г/см ³	4,93 г/см ³
t _{пл} , °C	-219,47	-100,83	-7,1	113,7
t _{кип} , °C	-187,99	-33,82	58,93	184,3
Энергия связи в молекуле, кДж/моль	151	243	199	151
E ⁰ процессов ¹ Г ₂ + 2e → 2Г ⁻ , В	2,86	1,358	1,065	0,534

¹ Здесь и далее Г = F, Cl, Br, I.

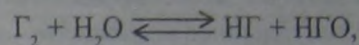
гена обсуждаются в § 2.8. В целом энергия связи в молекулах галогенов невелика (по сравнению с водородом), обуславливает их высокую химическую активность. Наиболее химически активен фтор, что можно объяснить влиянием двух факторов: во-первых, низкой энергией связи в его молекуле, а во-вторых, большой прочностью образуемых связей, например: E(H—F) = 566; E(Si—F) = 582 кДж/моль. Химическая активность* галогенов при переходе от фтора к иоду уменьшается, что можно проиллюстрировать следующими примерами:

а) фтор реагирует с водородом даже в темноте или при температуре -250°C; остальные галогены реагируют с во-

* Термины «химическая активность», «реакционная способность» не имеют общепринятого смысла. Наиболее часто их сопоставляют со скоростями химических реакций и энергетическими эффектами. Более реакционноспособным (активным) считается вещество, скорости реакции с которым и их энергетические эффекты выше.

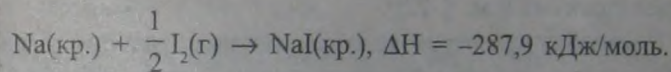
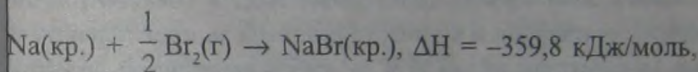
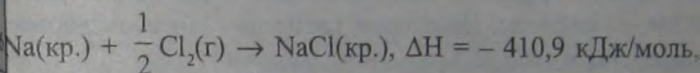
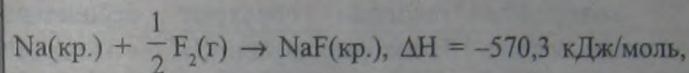
одом в более жестких условиях (освещение, нагревание); скорость реакции в ряду хлор — бром — иод уменьшается; равновесие реакции с иодом в значительной степени смещено влево;

б) фтор необратимо реагирует с водой, вытесняя из нее кислород; для остальных галогенов реакция на холоде протекает по схеме:

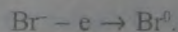
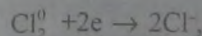
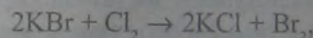


причем при переходе от хлора к иоду равновесие процесса все более смещается влево;

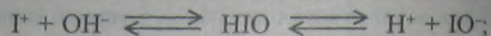
в) энтальпии образования $\Delta H_{\text{обр}}$ галогенидов металлов наиболее отрицательны для фтора, наименее — для иода:



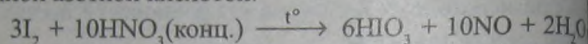
Данные по значениям стандартных электродных потенциалов указывают на то, что простые вещества галогены — сильные окислители (см. табл. 2.2), причем при переходе от F₂ к I₂ окислительные свойства галогенов уменьшаются. Соответственно восстановительные свойства анионов Г⁻ в том же порядке возрастают. По этой причине галоген с меньшим атомным номером способен окислить все анионы галогенов с большими атомными номерами:



Закономерное нарастание металлических свойств галогенов при переходе от фтора к иоду проявляется не только в изменении физических свойств их простых веществ, но и в химических свойствах галогенов и их соединений. Например, иодноватистая кислота HIO является амфотером:



положительный катион I^+ может образовывать соли (Иодиды). В отличие от других галогенов иод окисляется концентрированной азотной кислотой:



2.2. Галогеноводороды

С водородом галогены образуют бесцветные соединения состава HГ , которые хорошо (HF — неограниченно) растворимы в воде; водные растворы галогеноводородов — кислоты. Некоторые свойства галогеноводородов приведены в табл. 2.3.

Связь в молекулах галогеноводородов ковалентная полярная, одинарная и s типа, образована за счет перекрывания $1s$ -орбитали атома H и sp^3 гибридизованной орбитали атома галогена (см. § 2.8).

Поскольку при переходе от фтора к иоду размеры валентных ns - и np -орбиталей увеличиваются, длина связи HГ также возрастает, а ее энергия соответственно уменьшается. Из данных по дипольным моментам видно, что полярность связи в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HI}$ закономерно уменьшается.

При стандартных условиях все галогеноводороды — цветные ядовитые газы; обращают на себя внимание аномально высокие значения $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{пл}}$ для фтороводорода: выше 19°C HF — газ, ниже этой температуры — жидкость. Такие аномальные характеристики для HF объясняются образованием между его молекулами достаточно прочных водородных связей; даже в газовой фазе присутствуют ассоциированные молекулы фтороводорода состава от $(\text{HF})_2$ до $(\text{HF})_n$. Только выше 90°C происходит полный распад ассоциированных молекул на одиночные молекулы. В случае остальных галогено-

водородные связи между их молекулами практически не образуются.

Таблица 2.3

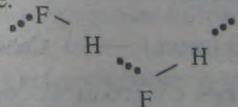
Физико-химические свойства галогеноводородов

галогеноводород	HF фторо- водород	HCl хлоро- водород	HBr бромово- водород	HI иодово- водород
Агрегатное состояние при стандартных условиях	Газ	Газ	Газ	Газ
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	-83	-114	-87	-51
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	19	-85	-67	-35
Дипольный момент ¹ D	1,91	1,03	0,79	0,42
Длина связи HГ , нм	0,092	0,128	0,141	0,160
Энергия связи HГ , Дж/моль	565	431	364	297
Характеристика кислотности HГ в водном растворе, название кислоты	Плавиковая, фтороводородная, слабая	Соляная, хлороводородная, сильная	Бромоводородная, сильная	Иодоводородная, сильная

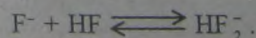
¹ 1D (дебай) = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

В водных растворах галогеноводороды распадаются на ионы H^+ и Г^- , т. е. их водные растворы являются кислотами. Поскольку энергия связи H—F наиболее высока, фтороводородная кислота самая слабая, ее степень диссоциации в растворе с концентрацией 0,1 моль/л равна 8,0%; все остальные кислоты — сильные, причем их сила возрастает в ряду $\text{HCl} \rightarrow \text{HI}$.

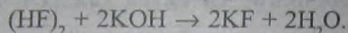
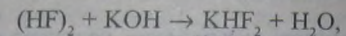
Молекулы HF в значительной степени ассоциированы также и в жидкой фазе:



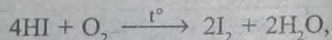
Поэтому раствор фтороводорода содержит ионы HF_2^- , образующиеся по реакции:



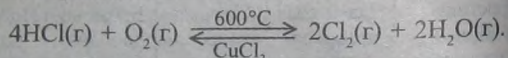
Вследствие этого фтороводородная кислота ведет себя как двухосновная, при ее взаимодействии со щелочами водород не образует ни как кислых, так и средних солей:



Анионы галогеноводородов (за исключением F^-) обладают восстановительными свойствами, усиливающимися в ряду $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ по мере роста радиуса аниона. Соответственно восстановителями (за исключением HF) являются галогеноводороды и их водные растворы, причем в ряду $\text{HCl} \rightarrow \text{HI}$ восстановительная способность растет. Вследствие этого HCl и HI довольно легко сгорают в атмосфере кислорода даже при слабом нагревании:

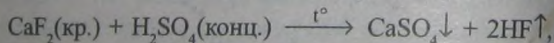
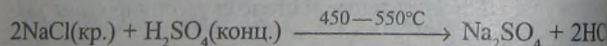
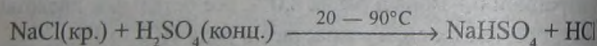


тогда как хлороводород горит в кислороде при достаточно сильном нагревании:

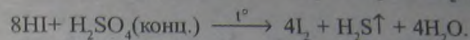
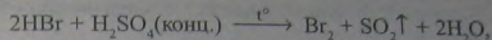


За исключением плавиковой кислоты, все остальные галогеноводородные кислоты легко окисляются такими окислителями, как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , KClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.

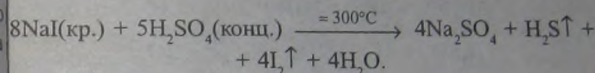
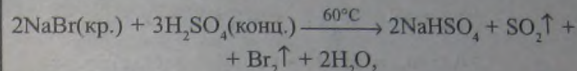
В ряде случаев различия в окислительно-восстановительных свойствах галогенов и их анионов непосредственно влияют на природу продуктов химической реакции. Так, хлороводород и фтороводород можно получить по реакциям



однако HBr и HI таким способом не образуются, ибо галогеноводороды окисляются концентрированной серной кислотой (HF и HCl в этих условиях не окисляются) до свободных галогенов:

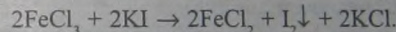
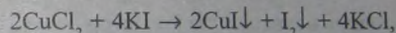


Поэтому реакции между иодидами, бромиды металлов и концентрированной серной кислотой описываются, например, такими уравнениями:



Следует обратить внимание, что I^- как более сильный восстановитель, чем Br^- , восстанавливает серную кислоту более глубоко, до сероводорода.

Наиболее сильный восстановитель, анион I^- , легко окисляется некоторыми ионами металлов:

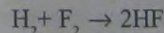


По этой причине многие иодиды металлов (CuI_2 , FeI_3) не могут существовать в водных растворах.

2.3. Особенности химических свойств фтора

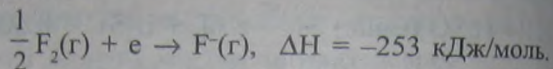
Химия фтора во многом уникальна и заслуживает хотя бы краткого рассмотрения. Для фтора характерны следующие свойства:

1. Отсутствие положительных степеней окисления в соединениях.
2. Чрезвычайно высокая скорость реакций с его участием. Например, реакция

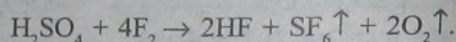
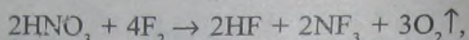
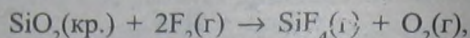
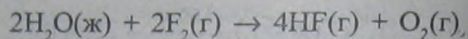


протекает со взрывом даже при температуре -250°C .

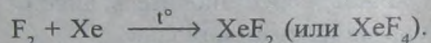
3. Выделение большого количества энергии при образовании иона F^- :



Поэтому фтор окисляет все элементы как в составных веществах, так и в соединениях. Например, фтор окисляет кислород, находящийся в степени окисления -2 :

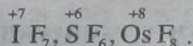


Фтор — одно из немногочисленных простых веществ, непосредственно реагирующих с благородным газом (в подобные реакции при более жестких условиях с меньшим выходом вступает хлор):

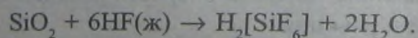
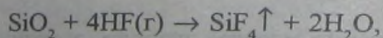
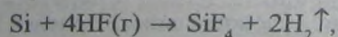


Из неметаллов непосредственно фтор не реагирует с гелием, неоном и аргоном.

4. Стремление максимально использовать валентные возможности партнеров. Поэтому в соединениях со фтором те элементы проявляют свои высшие валентности (или степени окисления):



Отличительными свойствами обладают и соединения фтора. Например, плавиковая кислота и фтороводород реагируют с аморфным кремнием, кварцем, стеклом:



Возможность протекания этих реакций определяется высокой прочностью связи $Si-F$, более прочной, в частности, чем связь $Si-O$.

2.4. Хлор

2.4.1. Физические свойства хлора

Cl	17
	35,4527
Хлор	
$3s^2 3p^5$	

Элемент хлор — химический символ Cl, атомный номер 17, относительная атомная масса $A_r(Cl) = 35,4527$ (в химических расчетах округляется до 35,5), электронная конфигурация атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. В периодической системе элемент хлор расположен в седьмой группе, главной подгруппе и третьем периоде. В природе элемент хлор представлен двумя стабильными изотопами $^{35}_{17}Cl$ и $^{37}_{17}Cl$; преобладает нуклид с массовым числом 37 (см. табл. 2.1).

При стандартных условиях хлор — желто-зеленый газ с неприятным, удушливым запахом, ядовит, примерно в 2,5 раза тяжелее воздуха. Допустимая концентрация хлора в воздухе помещений не должна превышать 0,001 мг/л. При отравлениях хлором пострадавшему рекомендуется нюхать смесь равных объемов этилового спирта и раствора аммиака с его массовой долей 10%. При охлаждении до $-34^\circ C$ хлор сжижается, а при $-101^\circ C$ — затвердевает, образуя зеленоватые кристаллы.

В одном объеме воды при температуре около $20^\circ C$ растворяется около 2—4 объемов хлора. Растворение хлора в воде сопровождается частичным химическим взаимодействием, однако большая часть хлора ($\approx 70\%$) остается в молекулярной форме. Раствор хлора в воде называется **хлорной водой**. Из хлорной воды при охлаждении в осадок выпадают зеленоватожелтые кристаллы гидратов $Cl_2 \cdot 6H_2O$ и $Cl_2 \cdot 8H_2O$.

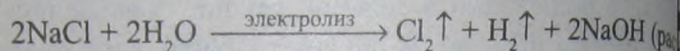
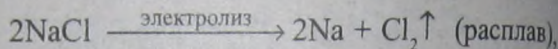
2.4.2. Нахождение хлора в природе.

Получение хлора

Массовая доля хлора в земной коре составляет 0,190% (11-е место среди всех элементов), а мольная доля — 0,095% (12-е место среди всех элементов). Вследствие высокой химической активности хлор (как, впрочем, и все галогены) в свободном виде практически не встречается (небольшие ко-

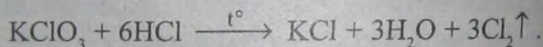
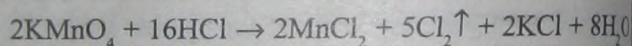
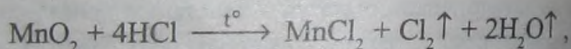
личества свободного хлора можно обнаружить в водных растворах (в водных растворах). Хлор входит в состав многих минеральных солей (в минеральных солях). Наиболее распространенными из которых являются: галит (каменная соль) NaCl , сильвин KCl , сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, халит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В промышленности хлор получают электролизом водного раствора NaCl :

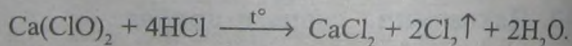
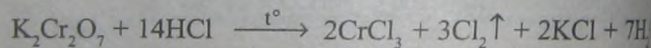


Электролиз водного раствора NaCl проводят в электролизере с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства. Диафрагма препятствует диффузии газов; при отсутствии диафрагмы хлор, выделяющийся на аноде, взаимодействует с щелочью, накапливающейся в катодном пространстве.

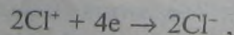
В лаборатории хлор получают действием окислителя на соединения, содержащие хлор в степени окисления -1 , например — на соляную кислоту:



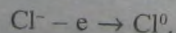
В качестве окислителей можно также использовать перманганат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$:



В последней реакции окислителями являются ионы ClO^- в составе $\text{Ca}(\text{ClO})_2$:



а восстановителями — ионы Cl^- в составе HCl :

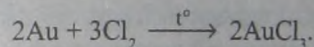
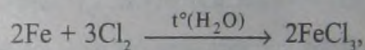
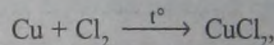
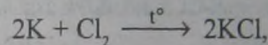
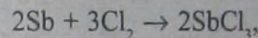


2.4.3. Химические свойства хлора

Взаимодействие хлора с простыми веществами. Хлор принадлежит к числу самых химически активных простых веществ, уступая в этом отношении только фтору.

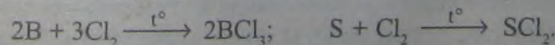
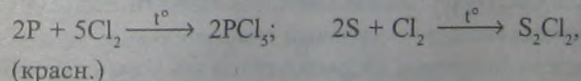
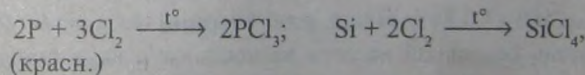
Хлор в обычных условиях или при нагревании соединяется с большинством металлов и неметаллов, реакции протекают энергично и с достаточно большими или количественными выходами. Реакции хлора с кислородом, азотом, углеродом и ксеноном протекают с небольшими выходами и требуют специальных методов активации реагентов — ультрафиолетового облучения или электролиза.

Наиболее энергично хлор взаимодействует с металлами, причем с некоторыми (рубидий, цезий, сурьма) даже при обычных условиях:



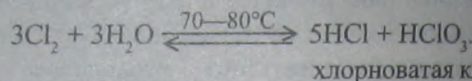
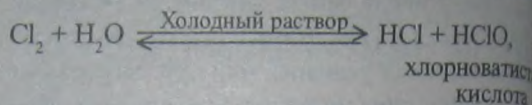
Реакция с железом протекает в присутствии воды как катализатора; сухой хлор в отличие от влажного с железом не реагирует.

При нагревании хлор реагирует с большинством неметаллов; реакция с водородом описана ранее, из других отметим следующие:

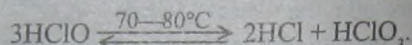


Взаимодействие хлора со сложными веществами

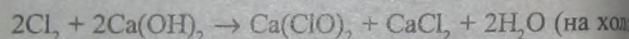
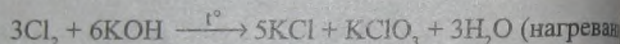
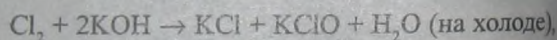
Хлор реагирует с водой по типу реакций диспропорционирования; состав продуктов зависит от температуры процесса:



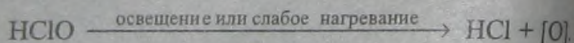
Различия объясняются термической неустойчивостью хлорноватистой кислоты:



Различные продукты получаются при взаимодействии хлора соответственно с холодными или горячими растворами щелочей (в этом случае реакции необратимы):

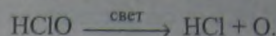
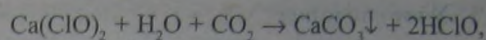


Хлорноватистая кислота и ее соли — сильные окислители. Это объясняется термической неустойчивостью HClO , при разложении последней протекает с выделением атомарного кислорода, который в основном и отвечает за окислительные свойства HClO и ее солей:



Раствор хлора в KOH (или NaOH) называется **жидкой хлорной водой**, а соль Ca(ClO)_2 (точнее, смесь CaCl_2 и Ca(ClO)_2) — **белильной или хлорной известью**. Истинный состав белильной извести записывают в виде смешанных солей $\text{CaCl}(\text{ClO})$ или как CaOCl_2 (хлорид-гипохлорит). **Белильная известь** — сильный окислитель, что можно объяснить вытеснением хлорноватистой кислоты из ее солей более сильной угольной (небольшие количества влаги и углекислого газа всегда присутствуют в воздухе) и последующим распадом хлорноватистой кислоты с выделением атомарного кислорода:

Хлорноватистая кислота распадается с выделением атомарного кислорода:

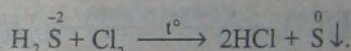
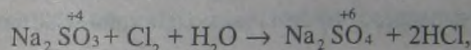
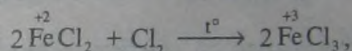
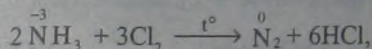


Кроме того, окислительные свойства белильной извести обусловлены хлором в степени окисления +1.

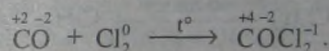
Хлор, как уже отмечалось, более сильный окислитель, чем бром и йод, поэтому вытесняет эти галогены из растворов их солей и галогеноводородов:



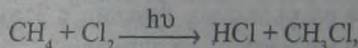
Хлор окисляет сложные вещества, в составе которых есть катион или анион с промежуточной или низшей степенью окисления:



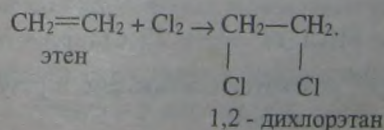
С оксидом углерода (II) хлор реагирует с образованием фосгена (ядовитый газ удушающего действия):



Разнообразны реакции хлора с органическими соединениями, например хлорирование алканов:



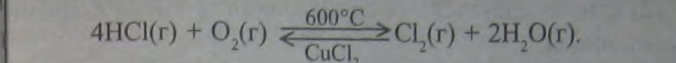
присоединение хлора по кратным связям:



$$\text{NH}_3(\text{r}) + \text{HCl}(\text{r}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{кр.}),$$

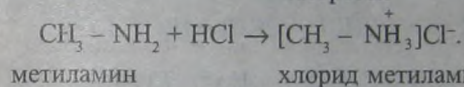
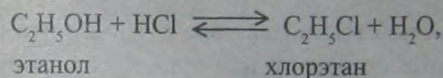
полученные при этом твердые частицы NH_4Cl в воздухе создают белый дым.

Сухой хлороводород горит в кислороде:



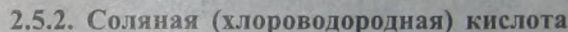
Выше указанной температуры равновесие этого процесса смещено влево, т. е. хлор окисляет кислород и вытесняет его из воды, ниже 600°C — вправо, т. е. кислород окисляет хлор в составе хлороводорода. Данный пример хорошо показывает влияние температуры на относительную окислительную активность хлора и кислорода.

Газообразный хлороводород реагирует со многими органическими веществами, например:



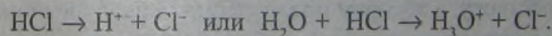
метиламин хлорид метиламмония

б) более перспективный **синтетический** способ заключается в непосредственном взаимодействии простых ве



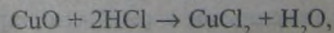
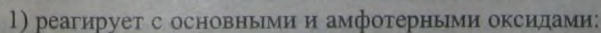
Большие количества хлороводорода образуются как побочный продукт при хлорировании углеводородов, напри-

Соляная кислота — раствор хлороводорода в воде. Предельная массовая доля хлороводорода определяется его растворимостью в воде и равна примерно 42%; в продажу обычно поступает кислота с $w(\text{HCl}) \approx 36\%$. Раствор хлороводорода с массовой долей его $\geq 35^\circ$ называется концентрированной соляной кислотой. Соляная кислота — сильная, одноосновная бескислородная кислота, в разбавленном водном растворе диссоциирует необратимо:

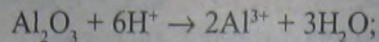
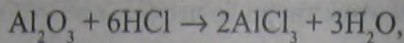


Рассмотрим химические свойства хлороводорода. В обычных температурах хлороводород не реагирует ни с металлами, ни с их оксидами. Реакции с этими веществами возможны при нагревании, например:

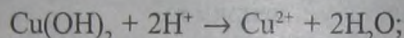
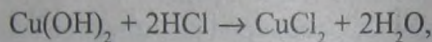
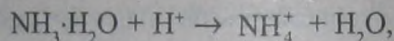
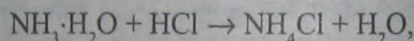
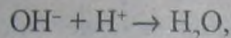
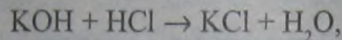
Соляная кислота обладает всеми типичными свойствами кислот:



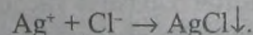
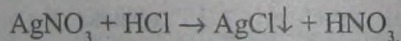
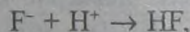
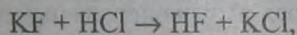
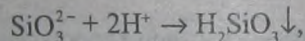
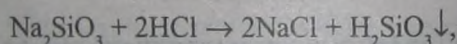
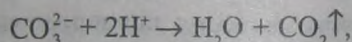
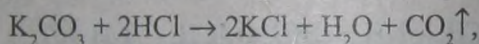
Хлороводород реагирует с аммиаком, в результате образуется хлорид аммония:



2) взаимодействует как со щелочами, так и со слабыми основаниями:

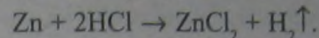


3) вступает во взаимодействие с солями в том случае, если образуется осадок, газ или слабый электролит:

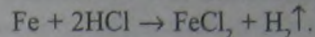


Последняя реакция является качественной на хлорид-ионы: к раствору, в котором предполагается наличие ионов Cl^- , приливают раствор нитрата серебра; в присутствии ионов Cl^- выпадает белый осадок AgCl , не растворимый в кислотах.

Соляная кислота является окислителем за счет ионов H^+ водорода, поэтому для нее характерно взаимодействие с металлами, расположенными в ряду стандартных электродных потенциалов (РСЭП) до водорода. При этом получается хлорид металла и выделяется водород:



С железом соляная кислота образует хлорид железа (II):



За счет ионов Cl^- соляная кислота может быть восстановителем, что используется в лабораторных методах получения хлора (см. § 2.4.2).

Синтез соляной кислоты основан на получении хлороводорода и последующем его растворении в воде.

2.6. Кислородсодержащие кислоты хлора и их соли

С ростом степени окисления хлора сила кислородсодержащих кислот закономерно возрастает (табл. 2.4). Напротив, окислительная способность кислот при комнатной температуре.

Таблица 2.4

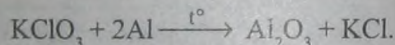
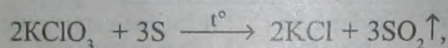
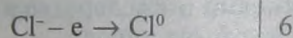
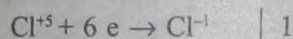
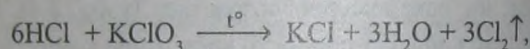
Некоторые сведения о кислородсодержащих кислотах хлора

Молекулярная формула	Графическая формула	Название кислоты и ее солей	Сила кислоты
HClO	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}^{+1}$	Хлорноватистая	Очень слабая
		Гипохлориты	Слабее угольной
HClO_2	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}^{+3}=\text{O}$	Хлористая, хлориты	Слабая, но сильнее хлорноватистой
HClO_3	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}^{+5} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	Хлорноватая, хлораты	Сильная
HClO_4	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}^{+7} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	Хлорная, перхлораты	Самая сильная из известных кислот

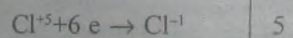
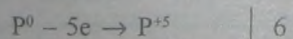
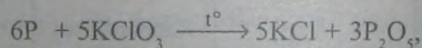
пературе и в достаточно разбавленных растворах растет с увеличением температуры, что вызвано, главным образом, падением устойчивости кислот при переходе от HClO_4 к HClO (известно, что HClO легко разлагается с выделением сильного окислителя — марганцевого диоксида). Кроме HClO_4 , все остальные кислоты, содержащие кислород хлора в свободном состоянии не известны, а известны только в растворах. Хлорная кислота в свободном состоянии неустойчива, часто взрывается, как и ее разбавленные водные растворы вполне стабильны. Окислительных свойств практически не проявляют.

При нагревании или в концентрированных растворах хлорная кислота является наиболее сильным окислителем из кислот, содержащих кислород хлора.

Сильными окислителями являются и соли кислот, содержащих кислород хлора. На практике в качестве окислителя часто используется хлорат калия KClO_3 (бертолетова соль).



Окислительные свойства бертолетовой соли находят применение в быту, в частности соль входит в состав головок спички (боковая поверхность коробка включает красный фосфор). При трении протекает процесс, отражаемый уравнением реакции:



За счет большого количества выделяющейся в этой реакции теплоты спичка (древесина) воспламеняется.

2.7. Использование галогенов и их соединений

Свободный фтор и плавиковая кислота широко используются для получения фторпроизводных органических соединений, на основе которых синтезируют полимерные материалы (фторопласты). Плавиковая кислота находит применение в металлургии редких металлов, как травильный агент при обработке некоторых поверхностей (стекла, металлов).

Иод находит применение в лабораторной практике и медицине (в качестве спиртового раствора для обработки ран).

Основное применение брома — получение разнообразных броморганических веществ, синтез AgBr (светочувствительный препарат при изготовлении кинофотоматериалов).

В практической деятельности наиболее широко используется хлор и его соединения. Сам хлор применяется для отбеливания бумаги и тканей, обеззараживания питьевой воды, производства различных ядохимикатов, каучуков, хлорорганических веществ и растворителей, в лабораторной практике. Большие количества хлора расходуются на синтез соляной кислоты, необходимой для получения хлоридов, травления металлов, при проведении опытов в химических лабораториях. Широкое применение находят и соли соляной кислоты:

NaCl — хлорид натрия (каменная или поваренная соль): сырье для получения хлора, натрия, гидроксида натрия, хлороводорода. Огромные количества NaCl потребляются пищевой промышленностью. Раствор с массовой долей NaCl 9% служит плазмозамещающим раствором при обезвоживании организма.

KCl — хлорид калия. Применяется как калийное удобрение, а также для получения солей калия, металлического калия и гидроксида калия.

CaCl_2 — хлорид кальция. Безводная соль используется в лабораторной практике как осушитель (образуется кристаллогидрат $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

BaCl_2 — хлорид бария. Нашел применение как ядохимикат в сельском хозяйстве.

$ZnCl_2$ — хлорид цинка. Применяется при пайке металлов, а также для пропитки оксидной пленки с металлов, а также для пропитки деревянных предметов с целью защиты их от гниения и капивании в землю.

KI — иодид калия и NaI — иодид натрия. Используются при заболеваниях щитовидной железы.

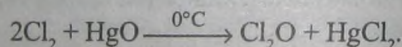
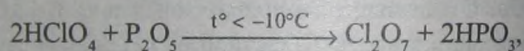
2.8. Дополнения

1. Название «галогены» в переводе с греческого означает «солероды» (рождающие соли). Это название подкрепляется тем, что для галогенов в качестве типичных соединений характерны соли: $NaCl$, KBr , CaF_2 и т. д.

2. Из-за образования прочной пленки фторида практически со фтором не реагируют Cu , Pb , Ni . Поэтому фтор получают электролизом расплавов фторидов в свинцовой аппаратуре.

3. Образованию фторидов с высшей степенью окисления элемента, кроме высокой химической активности фтора, способствуют малые размеры его атома. Это позволяет большому числу атомов фтора по сравнению с хлором, бромом и йодом размещаться вокруг атома какого-либо другого элемента.

4. Бинарные соединения галогенов с кислородом устойчивы, реакции их образования из простых веществ экзотермичны, протекают с малым выходом, поэтому на практике оксиды галогенов получают косвенным путем, например:

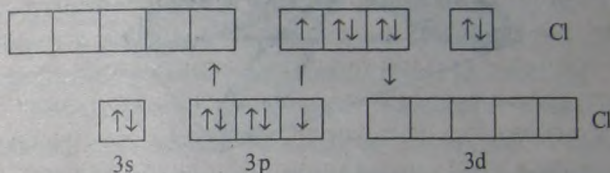


Для хлора известны также и оксиды с четной валентностью атома хлора: $Cl^{IV}O_2$ и $Cl^{VI}O_6$.

5. Некоторые реакции с жидким бромом протекают быстрее, чем с газообразным хлором (например, компактный алюминий и железо не реагируют с хлором и тотчас воспламеняются при контакте с бромом). Это не означает, однако, что бром активнее хлора; дело в том, что концентрация брома

жидкой фазе значительно выше, чем хлора в газообразной. Большая химическая активность хлора по сравнению с бромом убедительно указывают на энтуальпии образования галогенидов, которые для хлора более отрицательны, чем для брома (об энтуальпиях образования веществ см. § 2.8.13).

6. Энергия связи в молекулах галогенов изменяется зигзагообразно, при этом значение для фтора наименьшее и для хлора — наибольшее. Для объяснения данного факта используют два подхода. Согласно первому, малая прочность связи в молекуле фтора обусловлена сильным межэлектронным расталкиванием в молекуле при относительно малой длине связи $—F—F—$; согласно второму, возрастание энергии связи при переходе от фтора к хлору связано с образованием в молекуле хлора двух дополнительных связей по донорно-акцепторному механизму с участием p-электронов и вакантных d-орбиталей:



На этой схеме сплошной чертой показано образование σ -связи по обменному механизму, а стрелками — две дополнительные π -связи по донорно-акцепторному механизму. Согласно этой модели, следует считать, что в молекуле хлора связь тройная и валентность атома хлора равна 3: $Cl \rightleftharpoons Cl$.

7. Для реакции галогенов с водой $G_2 + H_2O \rightleftharpoons HG + HGO$ значения константы равновесия

$$K = \frac{[HG][HGO]}{[G_2]}$$

при переходе от хлора к бромю и йоду последовательно уменьшаются ($3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{-13}$). Это хорошо согласуется с падением в таком же ряду химической активности галогенов.

8. В настоящее время принято считать, что в молекулах галогеноводородов валентные ns- и np-орбитали галогенов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Тогда только одна

вершина тетраэдра занята атомом водорода, а три другие — совершенно одинаковыми sp^3 -гибридными орбиталями (рис. 2.1). Такая модель хорошо объясняет установленную в эксперименте эквивалентность неподеленных пар электронов, полагающихся на гибридных орбиталях. Если же предположить, что связь Н—Г образована чистой pr -орбиталью галогена, то оставшиеся неподеленные пары будут неэквивалентными (одна на ps -орбитали и две на pr -орбиталях).

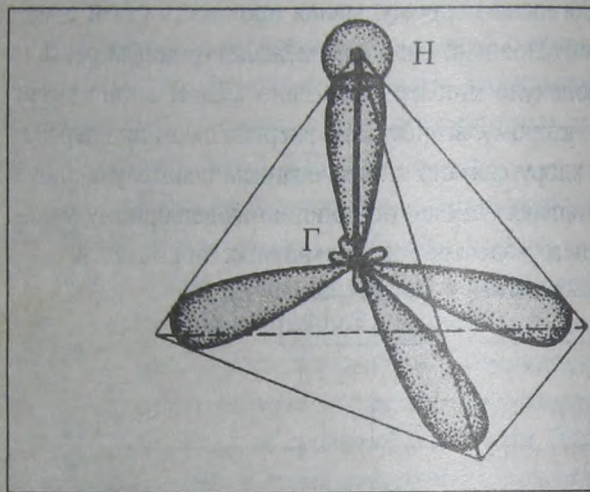
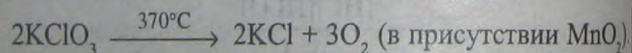
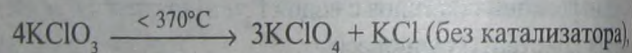


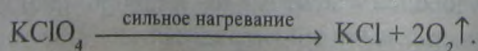
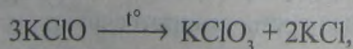
Рис. 2.1. Строение молекулы галогеноводорода

9. Соли кислородсодержащих кислот хлора претерпевают различные термические превращения. Например, хлорат калия разлагается так:

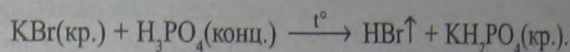


Последняя реакция используется в лаборатории для получения кислорода.

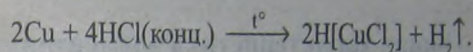
Приведем примеры реакций разложения других солей



10. Бромоводород можно получить, действуя нелетучей ортофосфорной кислотой (в отличие от концентрированной серной она слабый окислитель) на бромиды:



11. Концентрированная соляная кислота реагирует с медью согласно уравнению реакции:



12. Качественной реакцией на отрицательные ионы галогенов может служить реакция с ионами Ag^+ ; так, AgF растворим в воде, остальные анионы образуют осадки (белый — AgCl , желтоватый — AgBr , желто-коричневый — AgI).

13. Стандартная энтальпия образования вещества $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$ — это энтальпия реакции образования 1 моль вещества из соответствующих простых веществ, взятых в стандартном состоянии, т. е. наиболее стабильном при давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па и некоторой (не обязательно стандартной) температуре.

Энтальпия образования веществ может быть как положительной, так и отрицательной. Если стандартная энтальпия образования отрицательна, соединение более устойчиво, чем простые вещества, из которых оно образовалось. Если она положительна, соединение менее устойчиво по сравнению с простыми веществами, которые его образовали.

Эндотермические соединения ($\Delta H_{\text{обр}}^\circ > 0$) неустойчивы и склонны к распаду (особенно при нагревании). В ряду однотипных веществ (например, оксидов или гидроксидов одной группы) чем меньше энтальпия образования (чем более отрицательное значение имеет ΔH) соединения, тем больше его термическая устойчивость по отношению к разложению на простые вещества.

14. Дипольный момент связи μ — векторная величина, направленная от положительного заряда к отрицательному и равная произведению расстояния l между центрами положительного и отрицательного зарядов на величину этого заряда q : $\vec{\mu} = q \cdot \vec{l}$. В СИ дипольный момент измеряется в Кл·м; $1\text{D} = 0,33 \cdot 10^{-29}$ Кл·м (D — дебай).

3.1. Общая характеристика элементов

O	8
15,9994	
Кислород	
$2s^2 2p^4$	

S	16
32,066	
Сера	
$3s^2 3p^4$	

Se	34
78,96	
Селен	
$4s^2 4p^4$	

Te	52
127,60	
Теллур	
$5s^2 5p^4$	

Po	84
208,9824	
Полоний	
$6s^2 6p^4$	

Халькогены — групповое название элементов шестой группы главной подгруппы, к которым относятся кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и полоний Po. Полоний является радиоактивным элементом, а остальные элементы — неметаллами (полоний, как и аstat, радиоактивен и также рассматривается). Строение внешнего энергетического уровня атомов этих элементов таково, где n — номер периода элемента халькогена. Халькогены относятся к семейству p -элементов. Распределение валентных электронов по энергетическим подуровням для основных состояний атомов халькогенов следующее:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow
ns	np		

Для атома кислорода как элемента второго периода высшая валентность равна двум, однако соединения с такой валентностью кислорода довольно редки. Валентность кислорода равна трем, кислород проявляет, например, в ионе гидроксония H_3O^+ , монооксиде углерода CO. Наиболее распространены соединения двухвалентного кислорода.

Начиная с серы в атомах халькогенов появляются вакантные энергетические nd -подуровни, что отражается на многих характеристиках элементов, в частности

на их валентных возможностях, которые повышаются до шести. Строение валентных энергетических подуровней атомов халькогенов для различных валентных состояний имеет следующий вид:

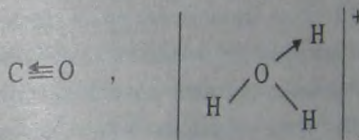
	ns	np			nd		
Валентность два:	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow			
Валентность четыре:	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow		
Валентность шесть:	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	

Приведем структурные формулы некоторых соединений халькогенов с различными значениями валентности:

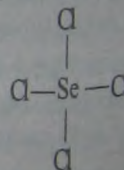
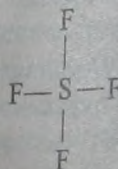
валентность два:



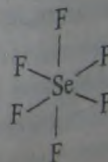
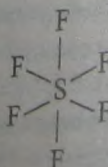
валентность три:



валентность четыре:



валентность шесть:



Атомные характеристики халькогенов

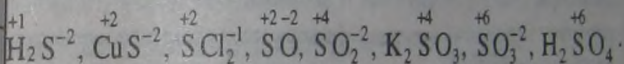
Халькоген	O	S	Se
Орбитальный радиус атома, нм	0,045	0,081	0,092
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1314	999	941
Сродство к электрону, кДж/моль	141,5	200,4	194,9
Относительная электроотрицательность	3,5	2,44	2,21
Степень окисления	-1, <u>-2</u> , +1, +2	-1, <u>-2</u> , <u>+2</u> , +4, <u>+6</u>	<u>-2</u> , +2, <u>+4</u> , +6 <u>+4</u>

Из табл. 3.1 видно, что по мере роста заряда ядра атома халькогена закономерно увеличивается радиус атома и соответственно уменьшается энергия ионизации. Следовательно, сверху вниз по группе неметаллические свойства элементов халькогенов ослабевают, а металлические нарастают. Для халькогенов значения орбитальных радиусов больше, а энергии ионизации — меньше, чем для расположенных в том же периоде галогенов. Сродство к электрону у атомов халькогенов достаточно высокое, что указывает на их выраженные неметаллические свойства. Поскольку в атомах халькогенов достигается устойчивой восьмизлектронной оболочкой не хватает уже двух электронов (для галогенов — только одного), сродство к электрону у них меньше, чем для расположенных в том же периоде галогенов. Для кислорода сродство к электрону меньше, чем для серы, что (как и в случае фтора и хлора) объясняется меньшими размерами атома кислорода большим межэлектронным расталкиванием в нем.

Как и для галогенов, величина электроотрицательности закономерно уменьшается с ростом атомного номера халькогена, что свидетельствует об ослаблении неметаллических свойств элементов при переходе от кислорода к теллуру.

Кислород по электроотрицательности уступает только фтору, поэтому для него наиболее характерна степень окисления -2 . В соединениях с фтором кислород имеет степень окисления $+2$ (OF_2) или $+1$ (O_2F_2); в пероксидах степень окисления кислорода равна -1 : $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{K}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$; в надпероксидах $-1/2$: $\text{KO}_2^{+1/2}$, $\text{RbO}_2^{+1/2}$; в озонидах $-1/3$: $\text{CsO}_3^{+1/3}$.

Сера, селен и теллур в соединениях могут проявлять как отрицательную -2 , так и положительные степени окисления, равные $+2$, $+4$ и $+6$. Положительные степени окисления сера, селен и теллур проявляют в соединениях с более электроотрицательными элементами (кислородом и галогенами):



Устойчивость соединений халькогенов с положительной степенью окисления возрастает с увеличением атомного номера халькогена, что связано с усилением в том же порядке неметаллических свойств элементов.

Вследствие меньшей электроотрицательности халькогенов по сравнению с галогенами ионный характер связей в бинарных соединениях халькогенов выражен слабее и в наибольшей мере характерен для соединений со щелочными и щелочноземельными металлами: K_2O , Na_2S , CaO , BaS .

Для атомов всех элементов известны природные изотопы, причем число изотопов данного халькогена возрастает при переходе от кислорода (три изотопа) к сере (четыре), селену (шесть) и теллуру (восемь). В природной смеси наиболее распространены нуклиды $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, $^{80}_{34}\text{Se}$, $^{78}_{34}\text{Se}$, $^{130}_{84}\text{Te}$, $^{128}_{84}\text{Te}$.

3.2. Общая характеристика простых веществ халькогены

59

Интересные закономерности выявляются и при изучении свойств простых веществ халькогенов (табл. 3.2).

Из табл. 3.2 видно, что при стандартных условиях кислород находится в газообразном состоянии в виде молекул O_2 . Остальные халькогены — кристаллические вещества, причем молекулярная форма (состав молекул S_8) существования простого вещества реализуется только для серы. Напомним, что в случае галогенов состав молекул простого вещества (например, Cl_2), а агрегатное состояние изменяется не скачком (газ — кристалл), а плавно (газ — жидкость — кристалл).

Некоторые физико-химические свойства простых веществ халькогенов и их молекул

Халькоген	O	S	Se	Te
Агрегатное состояние при стандартных условиях наиболее устойчивой аллотропной формы. Цвет	Бесцветный газ	Кристаллическое вещество желтого цвета	Кристаллическое вещество серого цвета	Кристаллическое вещество черного цвета
Кристаллическая решетка	Молекулярная в твердом виде	Молекулярная	Молекулярная	Молекулярная
Состав молекул	O_2	S_8	Se_8	Te_8
Плотность, г/см ³ (для кислорода — г/л)	1,429	2,070	4,790	6,23
$t_{пл}$, °C	-218,2	113,0	217,0	448
$t_{кип}$, °C	-183,8	444,8	685,1	990
Длина связи в молекулах X_2 , нм	0,121	0,189	0,217	0,25
Энергия связи молекул X_2 , кДж/моль	498	425	310	266

Объяснить эти факты можно следующим образом. При образовании простых веществ каждый из взаимодействующих атомов стремится дополнить свою электронную оболочку до устойчивой двухэлектронной (в случае водорода) или восьмиэлектронной (октетной). В случае галогенов (семь валентных электронов в атоме, из которых только один неспаренный) это достигается единственным образом: образованием устойчивых молекул X_2 , связанных между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами (отсюда — низкие значения $t_{пл}$, $t_{кип}$ галогенов, однократный состав молекул, закономерное изменение агрегатного состояния). В атомах халькогенов содержится шесть валентных электронов, из которых неспаренными являются уже два. Поэтому достичь октетной оболочки атомы халькогенов при образовании простых веществ могут уже двояким образом: формируя молекулы состава X_2 с кратными π -, σ -связями ($\ddot{X}::\ddot{X}$) или цепочки различной формы с одинарными σ -связями ($\dots\ddot{X}:\ddot{X}:\ddot{X}\dots$; черточками обозначены спаренные электроны). Реализация той или иной возможности определяется относительной энергией связей: для кислорода кратная связь в молекуле O_2 прочнее (498 кДж/моль), чем две σ -связи в гомоцепях $-O-O-O-$ (420 кДж/моль); поэтому для простого вещества кислорода характерен состав молекул O_2 , взаимодействие между которыми очень слабое (отсюда — газообразное состояние кислорода при стандартных условиях, низкие значения $t_{пл}$ и $t_{кип}$). В случае остальных халькогенов две связи в гомоцепи $\ddot{X}-\ddot{X}-\ddot{X}$ оказываются прочнее (для серы — 520 кДж/моль), чем связи в молекуле X_2 (в случае серы — 425 кДж/моль, см. табл. 3.2). Поэтому для простых веществ серы, селена и теллура при стандартных условиях более устойчивы различные цепочечные структуры $-\ddot{X}-\ddot{X}-\ddot{X}-$. В результате, уже начиная с серы, простые вещества халькогены находятся в кристаллическом состоянии и имеют гораздо большие, чем у кислорода и галогенов, значения $t_{пл}$ и $t_{кип}$.

По химической активности и окислительной способности халькогены уступают галогенам. На это указывает тот факт, что в природе кислород и сера существуют только в связанном, но и в свободном состоянии. Менее активны халькогены во многом объясняется более прочной связью в их молекулах. В целом же халькогены относятся к числу весьма реакционноспособных веществ, активность которых резко возрастает при повышении температуры.

Для всех халькогенов известны аллотропные модификации, которые для кислорода и серы описаны в § 3.7.1. Кислород и сера электрический ток практически не проводят (диэлектрики), селен и теллур — полупроводники (простое вещество полоний характеризуется металлической проводимостью).

3.3. Водородные соединения халькогенов

Все халькогены образуют водородные соединения. Водородные соединения H_2E , некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 3.3.

Из данных табл. 3.3 следует, что при переходе от H_2O к H_2Te по мере увеличения радиуса атома халькогена

Физико-химические свойства халькогеноводородов

Формула водородного соединения	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
Энергия связи $H-EH$, кДж/моль	463	347	276	210
Межядерное расстояние, нм	0,096	0,134	0,146	0,160
Угол $H-EH$, град	104,5	92	91	90
$t_{пл}$, °C	0	-86	-66	-45
$t_{кип}$, °C	100	-60	-41	-3
Агрегатное состояние при стандартных условиях	Жидкость	Газ (ядовит)	Газ (ядовит)	Газ (ядовит)

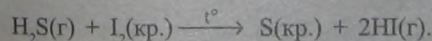
связи $H-E$ возрастает, а энергия связи $H-EH$ уменьшается. Поэтому термическая устойчивость халькогеноводородов в ряду $H_2O \rightarrow H_2Te$ уменьшается: вода, например, заметно разлагается на простые вещества только при $t \approx 1000^\circ C$, тогда как сероводород — при $t^\circ \approx 350^\circ C$.

Все молекулы халькогеноводородов имеют угловую форму, причем при переходе от H_2O к H_2Te величина валентного угла $H-EH$ уменьшается. В соответствии с методом валентных связей это объясняется уменьшением роли sp^3 -гибридизации по мере роста заряда ядра атома, так что в случае H_2Te в образовании химических связей участвуют численные $5p$ -орбитали, расположенные под углом 90° .

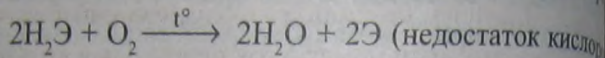
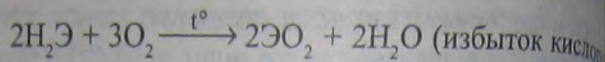
Температуры кипения и плавления халькогеноводородов изменяются зигзагообразно: наибольшие — для воды, наименьшие — для сероводорода. Аналогичный характер изменения $t_{кип}$ и $t_{пл}$ наблюдается и для галогеноводородов; в обоих случаях выпадение из общей зависимости HF и H_2O объясняется образованием между их молекулами водородных связей.

Как и для галогеноводородов, водные растворы халькогеноводородов — кислоты, однако более слабые, чем растворы соответствующих галогеноводородов. В растворах концентрацией H_2E примерно 0,1 моль/л значения степени диссоциации по первой ступени $H_2E \rightleftharpoons H^+ + HE^-$ для H_2S , H_2Se и H_2Te составляют порядка 0,1%; 4,0 и 10%. Видно, что по мере ослабления энергии связи $H-E$ сила халькогеноводородных кислот закономерно возрастает.

Подобно галогеноводородам, водородные соединения халькогенов за счет аниона E^{2-} обладают выраженными восстановительными свойствами (кроме воды). В ряду $H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$ восстановительные свойства с увеличением радиуса аниона E^{2-} закономерно усиливаются. Халькогеноводороды — более сильные восстановители, чем галогеноводороды, поэтому легко окисляются галогенами (воду окисляет фтор и при высоких температурах — хлор):



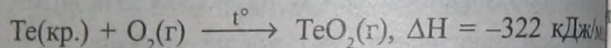
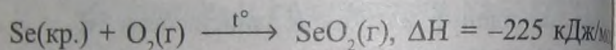
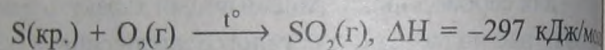
Все халькогеноводороды легко окисляются кислородом или кислородом воздуха:



Свойства водородных соединений халькогенов рассмотрим на примере сероводорода H_2S . Ввиду некоторых свойств воды ей посвящен отдельный параграф.

3.4. Кислородные соединения халькогенов

Металлические свойства халькогенов выражены сильно, чем галогенов, поэтому оксиды халькогенов устойчивы, реакции их образования экзотермичны:



Сера, селен и теллур образуют два типа оксидов ЭO_2 и ЭO_3 , в которых степень окисления атомов халькогенов соответственно равна +4 и +6. Это оксиды кислотного типа, причем сверху вниз по группе кислотные свойства оксидов состава как ЭO_2 , так и ЭO_3 уменьшаются. Кислотные свойства оксидов ЭO_3 выражены сильнее, чем оксидов состава ЭO_2 .

Указанным оксидам отвечают гидроксиды состава $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ (для ЭO_2) и $\text{H}_2\text{ЭO}_4$ (в случае ЭO_3)*. Эти гидроксиды являются кислотами. Характер изменения силы кислотности от заряда ядра атома халькогена и его степени окисления типичен: сверху вниз по группе сила кислот содержащих кислот ослабевает; чем выше степень окисления халькогена, тем сильнее кислотность. Например, H_2SO_4 более сильная кислота, чем H_2SeO_4 ; H_2TeO_6 слабее, чем H_2SO_4 .

* Для теллура — H_6TeO_6 .

3.5. Кислород

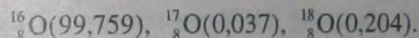
3.5.1. Общие сведения об элементе

Элемент кислород — химический символ O, атомный номер 8, относительная атомная масса $A_r = 15,9994$ (в химических расчетах округляется до 16), расположен в шестой группе, главной подгруппе и втором периоде периодической системы элементов. Электронная конфигурация атома кислорода в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^4$, строение валентных энергетических подуровней следующее:

2s	2p
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow$

Характерные значения валентностей и степеней окисления кислорода в соединениях описаны в § 3.1.

Элемент кислород имеет три стабильных изотопа (в скобках указаны их массовые доли, %):



Кислород — самый распространенный на Земле элемент (49,50% массовых долей и 55,00% мольных). Атомы кислорода составляют примерно половину массы земной коры. В виде простого вещества O_2 кислород входит в состав атмосферного воздуха (табл. 3.4).

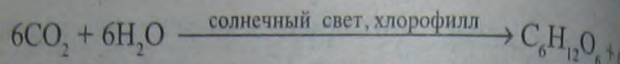
Таблица 3.4

Состав атмосферного воздуха (25°C)

Вещество ¹	Азот	Кислород	Аргон	Оксид С (IV)	Водяной пар
Объемная доля, %	78,09	20,95	0,93	0,03	≤ 3
Массовая доля, %	75,51	23,15	1,28	0,046	≤ 0,27

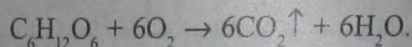
¹ Кроме перечисленных веществ, в воздухе содержатся Ne, He, Kr, Xe, CH₄, оксиды азота и др.

Практически весь свободный кислород нашей атмосферы возник и сохраняется благодаря деятельности растений, выделяющих его в процессе фотосинтеза:



Большие количества кислорода находятся в связанном виде в составе воды, различных минералов, органических веществ. Элемент кислород составляет до 85% массы сухой массы растений и животных.

Процессы дыхания животных и растений, а также горения действуют в направлении, обратном фотосинтезу, и переводят атмосферный кислород в связанное состояние:



Приведенные окислительно-восстановительные процессы с участием кислорода в живой и неживой природе, а также многие другие составляют круговорот кислорода в природе.

3.5.2. Физические свойства кислорода и его аллотропия

В природе элемент кислород существует в виде двух основных аллотропных модификаций: диоксиген O_2 (обыкновенный кислород) и триоксиген O_3 (озон).

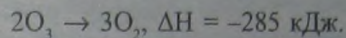
Кислород O_2 : в стандартных условиях — газ, не имеющий цвета, запаха и вкуса. Кислород примерно в 1,1 раз тяжелее воздуха. В воде кислород растворим плохо (при 20°C в одном объеме воды растворяется примерно 3,1 объема кислорода), с повышением температуры растворимость уменьшается.

При понижении температуры до -184°C кислород превращается в голубую жидкость, а при -218°C эта жидкость переходит в твердое состояние.

Кислород обладает магнитными свойствами — жидкий кислород притягивается магнитом. Это объясняется тем,

молекула кислорода содержит два неспаренных электрона (т. е. является бирадикалом).

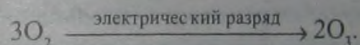
Озон O_3 в стандартных условиях также является газом, имеющим в отличие от кислорода синюю окраску и характерный резкий запах (запах воздуха после грозы). Озон весьма взрывоопасен из-за самопроизвольного разложения с выделением большого количества энергии:



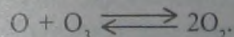
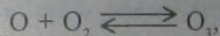
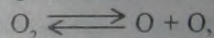
Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объемов воды при 0°C растворяет 49 объемов озона (при этих же условиях растворяется примерно 5 объемов кислорода на 100 объемов воды).

В природе озон существует в верхних слоях атмосферы (озоновый слой), защищая Землю от губительного воздействия ультрафиолетовых лучей.

В лаборатории озон получают в специальном приборе (озонаторе) под действием электрического разряда. В природе озон образуется из кислорода во время грозы под действием электрических разрядов:



Механизм превращения кислорода в озон можно представить следующими реакциями:



Из-за последней реакции выход озона не превышает 10%.

Озон и кислород различаются между собой не только по физическим, но и по химическим свойствам; озон более активен, его окислительные свойства выражены сильнее (подробнее см. § 3.5.4).

Отделить озон от кислорода можно сильным охлаждением их смеси: озон сжижается в фиолетовую жидкость раньше, т. е. при более высокой температуре (-112°C). Твердый озон имеет черный цвет.

Молекула озона — единственный пример молекулы простого вещества, которая полярна. Строение озона можно передать структурной формулой, приведенной на рис. 3.1. Точками обозначена неподеленная пара электронов на центральном атоме кислорода.

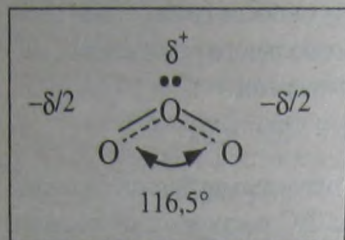


Рис. 3.1. Строение молекулы озона

3.5.3. Химические свойства кислорода

Особенности химии кислорода. Связь в молекуле кислорода довольно прочная (498 кДж/моль), поэтому при обычных условиях кислород относительно неактивен. Активность кислорода, как и водорода, резко возрастает при повышении температуры. В этом случае он реагирует с большинством простых веществ, за исключением благородных газов, золота и платины и некоторых металлов. Реакционная способность кислорода по отношению к галогенам очень низка и уменьшается с ростом атомного веса галогена. Поэтому реакции кислорода с галогенами требуют особых условий (электроразряда, очень высоких температур).

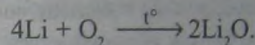
Реакции с кислородом обычно сопровождаются выделением большого количества теплоты и света, а кислород выполняет функцию окислителя. **Горение** — быстро протекающая химическая реакция, при которой происходит окисление веществ с выделением теплоты и света. Отметим, что вещества горят не только в атмосфере кислорода, но и в хлоре, фторе и др.

Наряду с горением в природе весьма распространены процессы медленного окисления веществ кислородом. К ним относятся ржавление металлов, гниение органических веществ, дыхание.

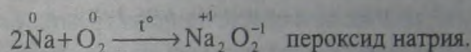
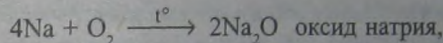
Дыхание — важнейший жизненный процесс, протекающий в растительных и животных организмах, при котором кислород, реагируя с белками, жирами и углеводами, образует углекислый газ и воду и выделяет энергию.

Простейшая качественная реакция на кислород — яркое горение тлеющей древесной лучины в его атмосфере.

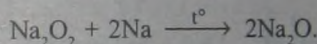
Взаимодействие кислорода с простыми веществами. В щелочных металлов только наименее активный, литий, реагирует с кислородом, образует один продукт — оксид:



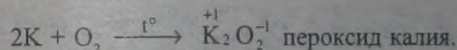
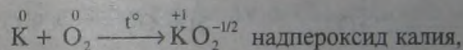
При сгорании натрия в кислороде образуется смесь оксида и пероксида натрия:



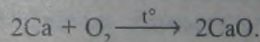
Пероксиды металлов можно перевести в оксиды нагреванием с избытком металла:



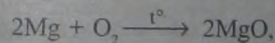
Более активные щелочные металлы калий, рубидий и цезий в этих условиях окисляются с образованием смеси, преимущественно состоящей из пероксидов и надпероксидов:

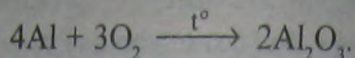
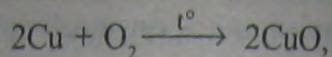


Для щелочноземельных металлов более характерно образование оксидов (в определенных условиях можно получить пероксиды и надпероксиды):

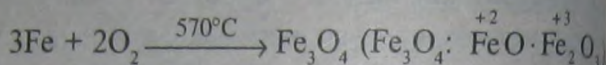


Оксиды образуются также при взаимодействии с кислородом магния, меди, алюминия и других металлов:



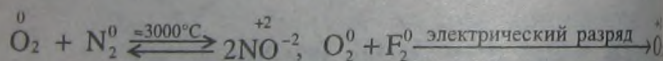
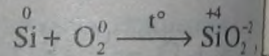
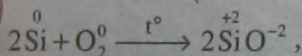
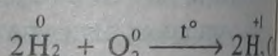
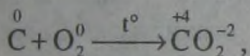
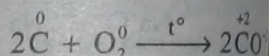
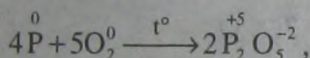
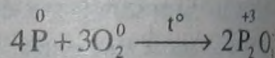
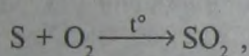


Железо при температуре красного каления горит в кислороде с преимущественным образованием смешанного оксида:

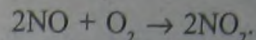
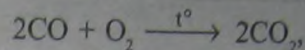
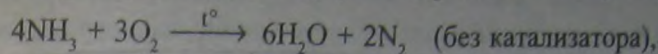
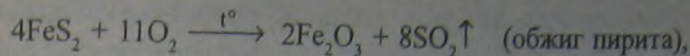
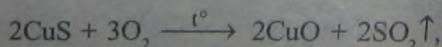
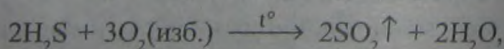
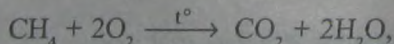


Как уже отмечалось, золото и платиновые металлы (Au, Ir, Ru, Rh, Pd) с кислородом непосредственно не реагируют.

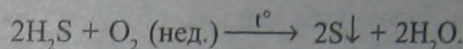
Кислород взаимодействует с большинством неметаллов (кроме благородных газов); для эффективного протекания этих реакций требуется нагревание, иногда весьма значительное. В результате взаимодействия кислорода с неметаллами в зависимости от условий (температуры, количественного соотношения реагентов) можно получить соединения с разной степенью окисления неметаллов:



Взаимодействие кислорода со сложными веществами. В кислороде сгорают многие сложные органические и неорганические вещества, при этом, как правило, в избытке кислорода образуются оксиды элементов, входящие в состав вещества.



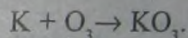
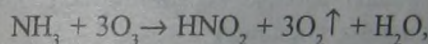
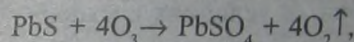
При недостатке кислорода сероводород окисляется до свободной серы:



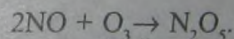
3.5.4. Химические свойства озона

Как уже отмечалось, озон — сильнейший окислитель. В атмосфере озона самовоспламеняются эфиры, спирты, скиндрин; дышать чистым озоном нельзя, так как он разрушает ткани дыхательных путей.

Озон окисляет золото, платину, иридий, легко переводит сульфиды в сульфаты, аммиак — в азотистую кислоту; с активными металлами образует озониды:

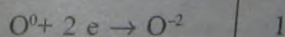
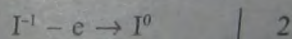
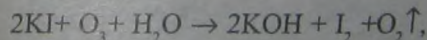


Окисляя озоном оксиды азота (II) или (IV), можно получить оксид азота (V):



Из трех атомов кислорода в озоне роль окислителя выполняет чаще всего только один, поэтому одним из продуктов реакции обычно является кислород O_2 .

Озон легко окисляет водный раствор иодида калия (в отсутствие кислорода эта реакция протекает очень медленно):

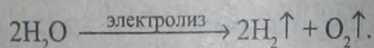


Реакции непредельных органических соединений (алкенов) с озоном помогают установить их строение, так как озон расщепляет молекулу непредельного соединения селективно по месту кратной связи.

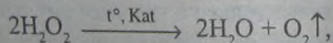
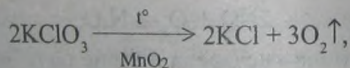
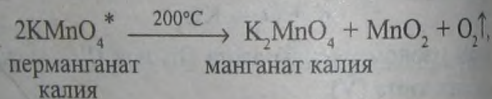
3.5.5. Получение кислорода. Роль кислорода в природе и его применение

В промышленных целях кислород получают методом фракционирования жидкого воздуха. Для этого воздух действием низкой температуры и высокого давления сначала переводят в жидкое состояние, а затем нагревают. Вначале испаряется более летучий азот ($t_{\text{кип}} = -196^\circ\text{C}$), оставшаяся жидкость представляет собой в основном жидкий кислород ($t_{\text{кип}} = -183^\circ\text{C}$).

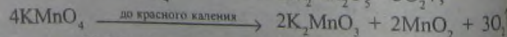
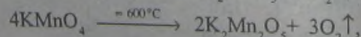
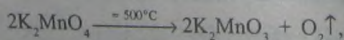
Как побочный продукт очень чистый кислород получают на аноде при промышленном производстве водорода электролизом воды:



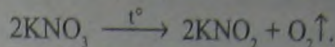
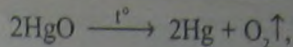
В лабораторных условиях кислород можно получить электролизом воды, а также термическим разложением веществ, содержащих кислород:



* По мере повышения температуры разложение KMnO_4 идет по-другому:



Соли состава $\text{K}_2\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$ называются манганатами.



Роль кислорода в природе исключительно важна. При его непосредственном участии совершается важнейший жизненный процесс — дыхание. Процесс окисления кислородом углеводов, жиров и белков служит источником энергии для живых организмов.

С участием кислорода в природе протекают процессы гниения и гниения погибших организмов, при этом сложные вещества в конечном итоге превращаются в более простые (CO_2 , H_2O , N_2), а те в свою очередь вновь вступают в общий круговорот.

В промышленности кислород главным образом используется для интенсификации металлургических процессов. Замена воздушного дутья кислородным намного увеличивает производительность сталеплавильных аппаратов (в 2—3 раза). Аналогично замена воздуха на кислород в процессе производства серной кислоты контактным способом повышает производительность установки в 5—6 раз, кроме того, получается очень чистый, практически не требующий очистки оксид серы (IV).

Кислород используют для получения высоких температур. При сжигании водорода в кислороде пламя горелки достигает температуры $\approx 3000^\circ\text{C}$, что используют при резке и сваривании металлов.

Кислород входит в состав многих взрывчатых веществ, жидкого топлива в ракетной технике. Общеизвестно применение кислорода в медицине для лечения легочных и сердечных заболеваний. Озон используют для обеззараживания воды.

3.6. Вода

3.6.1. Распространение в природе

Вода, или оксид водорода H_2O , — важнейший из природных оксидов. Это самое распространенное на земном

шаре вещество; вода покрывает около $3/4$ земной поверхности, а ее общая масса составляет примерно $1,4 \cdot 10^{18}$ т.

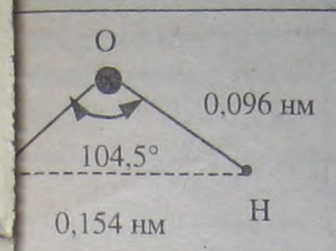
Подавляющая часть воды сосредоточена в морях и океанах и содержит много солей; это делает воду непригодной для питья, орошения и многих технических целей. На долю пресной воды приходится около 2,6% от общих ее запасов; в основном эта вода в виде льда сосредоточена на Северном и Южном полюсах и пока малодоступна для человека. Доля же доступной пресной воды составляет всего приблизительно 0,014% от общих запасов воды.

Вода входит в состав всех живых и растительных организмов. Например, человек на 70% состоит из воды, рыба — на 80%. Вода — основа жизни, если человек теряет в виде воды 12% массы тела, наступает смерть; человек не может жить без потребления воды более 3—4 суток. Большое дерево извлекает летом из почвы и испаряет в течение суток 500—700 л воды. Во всяком организме вода представляет собой среду, в которой протекают химические процессы, обеспечивающие жизнедеятельность организма; кроме того, она участвует в ряде биохимических реакций.

Содержание пресной воды за несколько последних десятилетий из-за хозяйственной деятельности человека сильно уменьшилось. Ежегодно в водные источники попадают тысячи тонн бытовых сточных вод, отходов промышленных предприятий, пестицидов*, нефти и нефтепродуктов; огромную опасность для человека представляет загрязнение воды радиоактивными отходами атомных электростанций. В связи с этим первостепенное значение приобретает проблема охраны водных источников от истощения, их защита от загрязнения. Эта проблема решается созданием эффективных методов очистки воды, а также таких технологических процессов, в которых вода непрерывно вовлекается в процесс.

* Химические препараты для борьбы с микроорганизмами, растениями и животными, вредоносными с точки зрения экономики или здравоохранения.

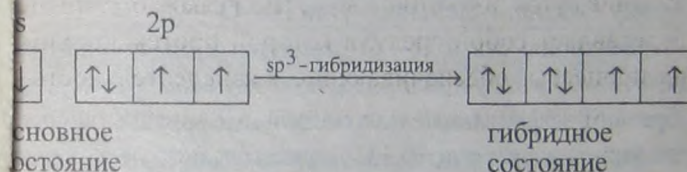
3.2. Электронное и пространственное строение молекулы воды



3.2. Пространственное строение молекулы воды

Строение молекулы воды установлено с очень большой точностью: молекула воды имеет угловое строение в виде равнобедренного треугольника ($\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$) с длиной связи Н—О, равной 0,096 нм (рис. 3.2).

Энергия связи Н—О в молекуле воды составляет 463 кДж/моль. Для объяснения структуры молекулы воды можно использовать концепцию гибридизации атомных орбиталей кислорода:



Две гибридные орбитали в атоме кислорода заняты неподеленными электронами, а еще две орбитали содержат неподеленные пары электронов; относительно друг друга орбитали ориентированы к вершинам тетраэдра.

При образовании молекулы воды две ковалентные полярные σ -связи формируются за счет перекрывания содержащих неподеленные электроны sp^3 гибридных орбиталей атома кислорода и $1s$ -орбиталей атома водорода (рис. 3.3). Таким образом, на атоме кислорода в молекуле H_2O остаются две неподеленные пары электронов, которые в графических формулах воды обычно изображаются двумя парами точек (рис. 3.4). В молекуле воды значение валентного угла Н—О—Н равно $104,5^\circ$, что меньше угла между sp^3 -гибридными орбиталями ($109^\circ 28'$). В рамках рассматриваемой модели этот эффект объясняют расталкиванием между собой

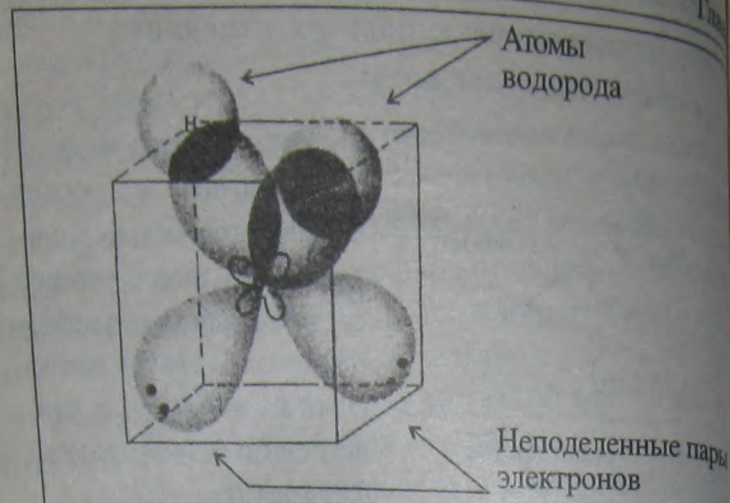


Рис. 3.3. Строение молекулы воды с sp^3 -гибридными орбиталями атома кислорода

неподеленных пар электронов: стремление данных электронов максимально удалиться друг от друга приводит к некоторому сжатию валентного угла $H-O-H$.

Электроны связи $H-O$ смещены к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода обретают эффективные положительные заряды, равные в долях заряда электрона $+0,33$. Соответственно на атоме кислорода сосредоточен эффективный отрицательный заряд, величина которого составляет $-0,66$.

С учетом неподеленных пар электронов молекула имеет четыре полюса зарядов: два положительных на атомах водорода и два отрицательных, сосредоточенных на неподеленных парах электронов (рис. 3.5):

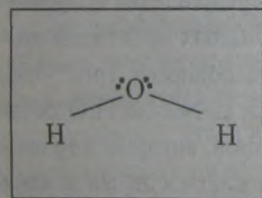


Рис. 3.4. Изображение строения молекулы воды с неподеленными парами электронов

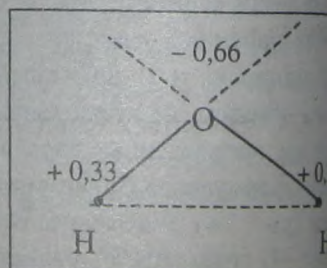


Рис. 3.5. Распределение зарядов в молекуле H_2O

По этой причине, а также вследствие нелинейности строения (о таких трехатомных молекулах говорят, что они имеют угловое строение) молекула воды в целом полярна, ее дипольный момент равен $1,84D$. Сложение векторных составляющих дипольного момента молекулы воды показано на рис. 3.6.

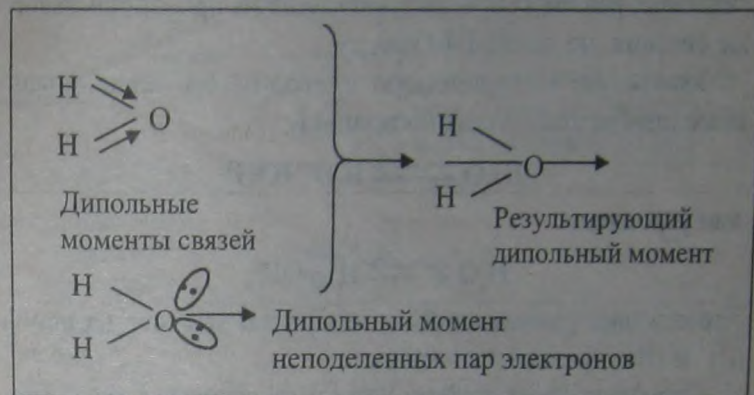


Рис. 3.6. Векторные составляющие дипольного момента молекулы воды

Видно, что суммарный дипольный момент в молекуле H_2O направлен по биссектрисе угла $H-O-H$, причем отрицательный заряд диполя обращен к атому кислорода. Полярный характер молекулы воды часто представляют упрощенно, изображая ее молекулу в виде эллипса с двумя зарядовыми полосами $(+ -)$. Полярность молекулы H_2O оказывает сильное влияние на физические и химические свойства вещества воды.

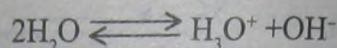
3.6.3. Физические свойства воды

При обычных условиях вода — жидкость без вкуса и запаха; в тонком слое она бесцветна, однако при толщине более 2 м она приобретает голубоватый оттенок.

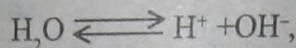
Даже после самой тщательной очистки вода имеет небольшую электропроводимость, что вызвано главным обра-

зом растворенным в воде оксидом углерода (IV), находится в равновесии с CO_2 атмосферы. Наименее известен способ получения чистой воды в 1894 г. получил Кольрауш после 42-кратной перегонки воды под уменьшенным давлением. Удельная электрическая проводимость такой воды составляет $3,8 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см. Столбик воды сечением 1 см 2 и высотой 1 см имеет сопротивление, равное сопротивлению медной проволоки того же сечения, но длиной 40 млн км.

Указанную электрическую проводимость воды можно объяснить ее слабой самоионизацией:



или упрощенно



что отвечает равновесной концентрации каждого из ионов (H^+ и OH^-), равной 10^{-7} моль/л.

Ряд физических свойств воды и их зависимость от внешних факторов аномальны и приведены в табл. 3.5.

Для воды значение относительной молекулярной массы M_r равно 18, однако экспериментально установлено, что такая величина $M_r(\text{H}_2\text{O})$ наблюдается только в газовой фазе. В случае жидкой воды величина M_r существенно больше, что убедительно указывает на наличие в ней связанных молекулярных ассоциатов (H_2O) $_n$. Причину такой аномалии можно объяснить, учитывая полярность молекул воды. За счет диполь-дипольного электростатического притяжения противоположно заряженных полюсов молекулы воды могут объединяться по две, три, четыре и т. д. (рис. 3.7).

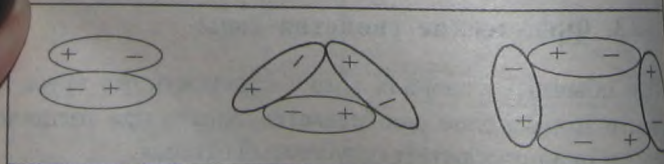


Рис. 3.7. Схемы образования ассоциатов воды за счет диполь-дипольного взаимодействия

Таблица 3.5

Некоторые физические свойства воды

Свойство	Величина	Аномальность
Плотность, г/см 3 : жидкая (+4°C) лед (-2°C)	1,00 0,92	Как правило, вещество в твердом состоянии имеет большую плотность, чем в жидком
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$ $t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	100 0	Слишком высокая для вещества с такой сравнительно малой молярной массой
Стандартная энтальпия, кДж/моль: испарения ¹ плавления ²	40,66 6,01	То же
Молярная теплоемкость ³ , Дж/моль·К	75,2	Самая большая среди известных веществ
Диэлектрическая проницаемость ⁴ , ϵ	78,3	Одна из самых высоких среди известных веществ

¹ Стандартная энтальпия испарения — изменение энтальпии при переходе 1 моль вещества из жидкого состояния в газообразное при стандартном давлении.

² Стандартная энтальпия плавления — изменение энтальпии при переходе 1 моль вещества из твердого состояния в жидкое при стандартном давлении.

³ Молярная теплоемкость — количество теплоты, которое нужно сообщить 1 моль вещества для нагревания его на 1 К при стандартном давлении.

⁴ Диэлектрическая проницаемость — безразмерная величина, показывающая, во сколько раз ослабляется взаимодействие электрических зарядов в данной среде по сравнению с их взаимодействием в вакууме.

Можно, однако, показать, что возникающие при этом силы притяжения относительно невелики и не могут объяснить аномальность свойств воды*. Различными методами физико-химических исследований установлено наличие в воде особого типа связи, который возникает только в том случае, если

* На второстепенную роль диполь-дипольного взаимодействия в объяснении физических свойств воды указывает, например, такой экспериментальный факт: у молекулы HF дипольный момент больше, чем у молекулы H_2O , однако температура кипения воды выше (см. табл. 2.3 и 3.3).

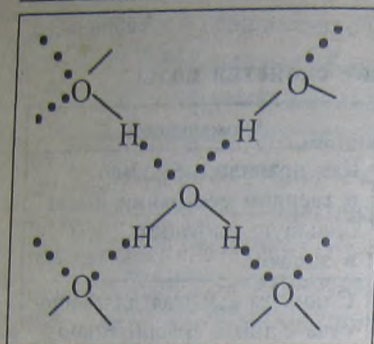


Рис. 3.8. Образование водородных связей в воде

Как известно, образующиеся при этом связи называются **водородными**. В объяснении физических свойств воды водородные связи имеют первостепенное значение. Специфика молекулы воды состоит в том, что **каждая данная молекула H_2O может участвовать в образовании четырех водородных связей***. Две такие связи формируются с участием неподеленных пар электронов атома кислорода, а еще две — за счет положительно поляризованных атомов водорода (рис. 3.8, водородные связи обозначены тремя точками).

Длина водородной связи $-H \cdots O-$ в молекуле воды равна 0,177 нм, а ее энергия составляет примерно 21 кДж/моль. Следовательно, водородная связь $-H \cdots O-$ длиннее и менее прочная, чем ковалентная σ -связь $H-O$ в молекуле H_2O .

На рис. 3.8 показано, как межмолекулярные водородные связи формируются в твердой воде, т. е. во льду. Пространственная структура льда такая же, как и у алмаза. Расстояния между атомами кислорода в структуре довольно велики (0,276 нм) по сравнению с размерами протона. Это означает, что структура льда рыхлая и в ней имеются пустоты. Рыхлость структуры льда объясняет его небольшую плотность (0,92 г/см³ при $-2^\circ C$). При более плотной упаковке молекул воды лед имел бы плотность 2 г/см³.

* Для сравнения: молекула HF имеет три неподеленные пары электронов, но только один протон. Поэтому в жидком фтороводороде возникают лишь зигзагообразные цепи $\cdots H-F \cdots H-F \cdots$.

С повышением температуры от $0^\circ C$ плотность воды не уменьшается (как это обычно наблюдается для жидкостей), а увеличивается. Иными словами, при повышении температуры объем воды уменьшается. Плотность воды при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) достигает максимального значения, равного 1,00 г/см³ при $+4^\circ C$. Выше этой температуры плотность воды опять начинает уменьшаться. Наиболее удачно такую аномальную температурную зависимость плотности воды объясняет так называемая модель айсбергов. Установлено, что при низких температурах ($\approx 0^\circ C$) в жидкой воде существуют мельчайшие и рыхлые по структуре кристаллики льда (айсберги). При небольшом нагревании такой воды (или плавлении льда) водородные связи разрушаются, но не полностью (при $+4^\circ C$ разорвано $\approx 10\%$ водородных связей от их общего числа), так что в жидкой, слегка подогретой воде остаются кристаллики льда. Часть же молекул, освободившихся после разрыва водородных связей, заполняют пустоты в этих кристалликах. В результате плотность жидкой воды возрастает по сравнению с плотностью кристалла. При $+4^\circ C$ наблюдается оптимальное соотношение между числом свободных молекул воды и числом микрокристалликов льда. Выше этой температуры энергия теплового движения молекул возрастает, число айсбергов резко уменьшается и плотность воды опять снижается.

Из всех жидких и твердых веществ вода имеет наибольшую теплоемкость, а также аномально высокие (по абсолютной величине) значения энтальпий испарения и плавления. Температурная зависимость как теплоемкости, так и плотности для воды аномальна: при повышении температуры от $0^\circ C$ теплоемкость воды не возрастает (что типично), сначала уменьшается, а затем увеличивается (минимум достигается при $+35^\circ C$).

Вода имеет также аномально высокие температуры кипения и плавления. При нормальном давлении вода переходит из жидкого состояния в парообразное при 100° , что гораздо выше, чем для фтороводорода, молекулы которого более полярны (см. табл. 2.3).

Как и в случае плотности, указанные физические аномалии воды объясняются водородными связями между ее мо-

лекулами: при нагревании воды энергия затрачивается только на повышение температуры (т. е. кинетической энергии молекул), но и на разрыв водородных связей, разрыв ассоциатов до более простых структур.

Высокая полярность молекулы обуславливает уникальную способность воды служить хорошим растворителем для веществ с ионным (соли, щелочи) или ковалентным (некоторые полярным (некоторые кислоты) характером связи.

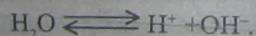
Одновременное сочетание высоких значений диэлектрической проницаемости вещества воды и дипольного момента (большой полярности) молекулы воды приводит к тому, что в водных растворах вещества с ионными и ковалентными неполярными связями распадаются на ионы (см. § 3.6.4).

Отметим, что сами по себе хорошая растворимость вещества в воде и его распад на ионы между собой напрямую не связаны. Например, полностью распадается на ионы хорошо растворимый в воде хлорид серебра и практически не подвергаются ионизации такие хорошо растворимые в воде вещества, как этанол, глюкоза, сахароза. Хорошая растворимость в воде перечисленных веществ (и не только) обеспечивается образованием водородных связей между молекулами воды и растворяемого вещества.

3.6.4. Химические свойства воды

В химическом отношении вода относится к числу весьма реакционноспособных — она реагирует со многими простыми и сложными веществами.

С точки зрения кислотно-основных свойств вода является очень слабым амфотерным электролитом. При комнатной температуре только одна из примерно 10^8 молекул воды распадается на ионы:



Поскольку концентрации ионов H^+ и OH^- равны по 10^{-7} моль/л, ионное произведение для воды при 25°C составляет 10^{-14} .

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды для данной температуры является постоянной величиной, поэтому увеличение концентрации одного вида ионов сопровождается уменьшением концентрации ионов другого вида. Например, увеличив подкислением водного раствора концентрацию ионов H^+ до 10^{-4} моль/л, для концентрации гидроксид-ионов получим

$$c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Не проявляя отчетливо выраженных кислотных или основных свойств, вода обладает уникальной способностью вызывать распад веществ на ионы. Этот процесс связан со следующими двумя различными явлениями, часто объединяемыми в одно — **электролитическую диссоциацию**:

1) явление **диссоциации** (разъединения), которое наблюдается для веществ ионного строения, состоящих из ионов уже до растворения в воде. В этом случае роль воды состоит в разъединении ионов противоположного знака, их гидратации и в препятствии процессу **молизации** или **ассоциации** (т. е. объединению ионов);

2) явление **ионизации** — распад веществ с ковалентными сильнополярными связями в воде на ионы. В этом случае исходные вещества не содержат ионов, последние появляются под влиянием воды вследствие гетеролитического разрыва связей, т. е. ионизации.

Схемы обоих процессов показаны на рис. 3.9 и 3.10 для хлорида натрия и хлороводорода.

В случае веществ ионного строения растворение и распад на ионы обеспечиваются **ион-дипольным** взаимодействием между ионами в кристалле растворяемого вещества и диполями воды. Для веществ ковалентного строения ионизация реализуется благодаря **диполь-дипольному** взаимодействию диполей воды и полярных молекул растворяемого вещества. В обоих случаях энергия, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки или ковалентных связей, компенсируется энергией гидратации перешедших в раствор ионов.

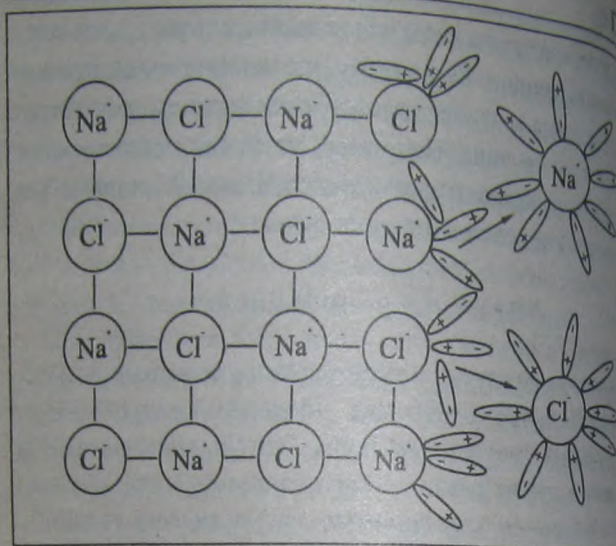


Рис. 3.9. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

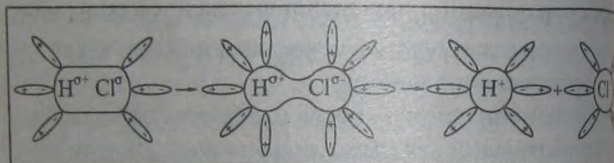
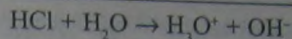


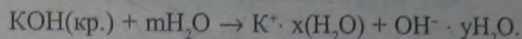
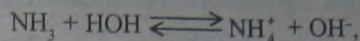
Рис. 3.10. Схема ионизации в воде молекулы хлороводорода

Таким образом, распад веществ на ионы и их последующая гидратация обусловлены высокой полярностью молекул воды. Важную роль в процессах диссоциации и ионизации играет высокая диэлектрическая проницаемость воды, равная 78 при 25°C. Это означает, что гидратированные ионы ослабляют взаимодействие между ионами примерно в 78 раз по сравнению с таковым в вакууме. Иными словами, сила электростатического притяжения между разноименными ионами в воде относительно невелика, что снижает эффективность ассоциации ионов и позволяет электролизу в водных растворах в основном в диссоциированном состоянии. Поэтому растворы многих веществ в воде проявляют кислотные свойства:

Халькогены

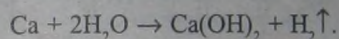


или основные:

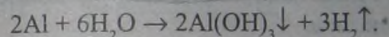


Вода не обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами, поскольку в ее молекуле водород и кислород находятся в наиболее типичных степенях окисления, равных соответственно +1 и -2. Поэтому окислительные свойства вода проявляет только в реакциях с сильными восстановителями (металлами, гидридами металлов, некоторыми неметаллами), а восстановительные — при взаимодействии с сильными окислителями (хлором, фтором).

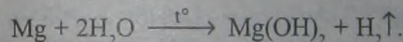
Вода — окислитель. Щелочные и щелочноземельные металлы энергично реагируют с водой при комнатной температуре с образованием щелочей и выделением водорода:



Аналогично, но с меньшей скоростью реагирует алюминий, очищенный от оксидной пленки:

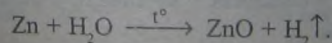


Магний в виде стружки с холодной водой реагирует медленно, с кипящей водой реакция протекает согласно уравнению:

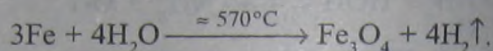


Точно так же, но с большей скоростью с теплой водой реагирует тонкодисперсный магний (т. е. взятый в виде мелкокораздробленного порошка).

Остальные металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, разлагают воду при нагревании с образованием водорода и оксида металла:

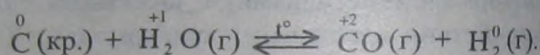
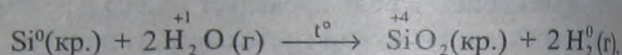


С железом при нагревании вода может реагировать, образуя оксиды различного состава. При температуре $\approx 570^\circ\text{C}$ преимущественно образуется смешанный оксид Fe_3O_4 :

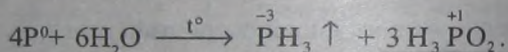
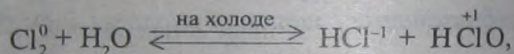


С металлами, расположенными в ряду электрохимических потенциалов за водородом, вода в отсутствие окислителя не реагирует.

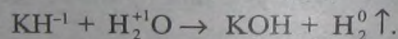
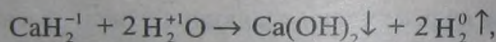
При сильном нагревании вода окисляет некоторые металлы:



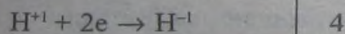
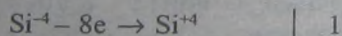
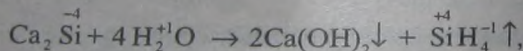
Растворяя некоторые неметаллы, вода не проявляет окислительно-восстановительных свойств:



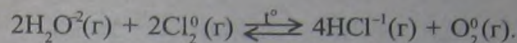
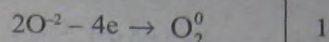
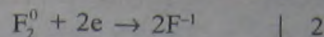
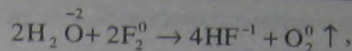
Роль окислителя вода выполняет при взаимодействии гидридами металлов:



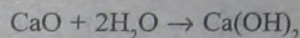
с силицидами:



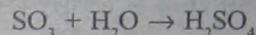
Вода — восстановитель. Восстановительные свойства вода проявляет в реакциях с хлором при сильном нагревании и со фтором:



Полярность молекул воды и их малые размеры обуславливают ее выраженные **гидратирующие** свойства, т. е. ее способность присоединяться к молекулам и ионам вещества. Так, реагируя с оксидами металлов и неметаллов, вода образует гидроксиды основного:

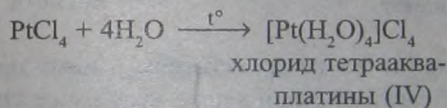
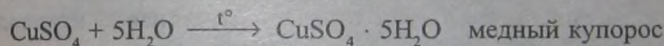


или кислотного:

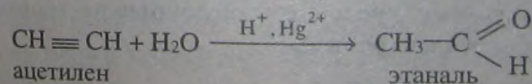
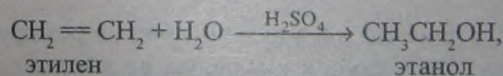


характера.

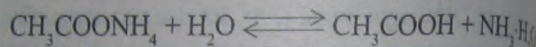
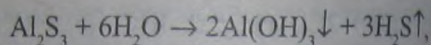
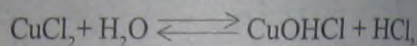
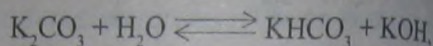
В некоторых гидратированных ионах связь ион—вода настолько прочна, что при осторожном выпаривании растворов выделяются соединения, содержащие в составе воду (кристаллогидраты, аквакомплексы):



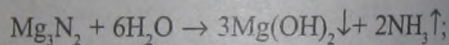
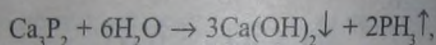
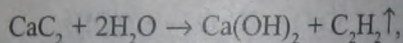
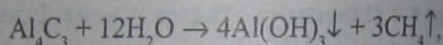
Весьма распространены реакции гидратации с участием органических веществ. Так, в присутствии катализаторов вода присоединяется по кратным связям:



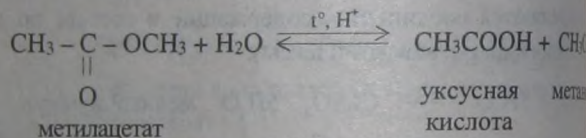
Вода вызывает гидролитическое разложение (явления гидролиза) некоторых солей:



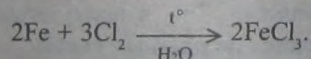
карбидов, фосфидов, нитридов:



сложных эфиров:



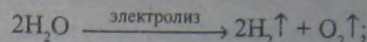
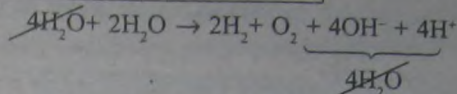
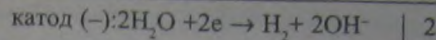
Вода является катализатором многих процессов. Например, абсолютно сухой хлор с железом не взаимодействует, реакция протекает в присутствии следов влаги:



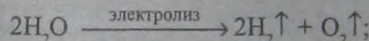
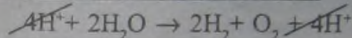
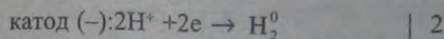
В отсутствие следов влаги водород не реагирует с хлором, а смесь водорода и кислорода не взрывает даже при сильном нагревании.

Нейтральные, кислые или щелочные растворы подвергаются электролизу:

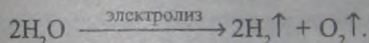
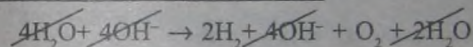
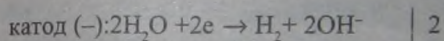
1) в нейтральном растворе:



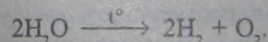
2) в кислом растворе (в присутствии H_2SO_4):



3) в щелочном растворе (в присутствии NaOH):



Вода относится к числу термически устойчивых веществ. Так, при 1000°C на простые вещества распадается только 0,03% от общего числа молекул:



Велика биологическая роль воды. Вода — идеальная среда для таких процессов, как транспорт веществ в клетки: например, вода переносит столь необходимые для функционирования живых организмов глюкозу, ионы натрия, калия и кальция.

3.7. Сера

3.7.1. Общая характеристика элемента.

Физические свойства серы и ее нахождения в природе

S	16
32,066	
Сера	
$3s^2 3p^4$	

Элемент сера расположен в шестой пе, главной подгруппе и третьем периоде периодической системы элементов, химический символ S, атомный номер 16, относительная атомная масса $A_r(S) = 32,066$ (в химических расчетах принимается равной 32). В

нормальном состоянии электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, по валентным орбиталям электроны распределены следующим образом:

3s	3p	3d
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow	

Наиболее характерные валентности в соединениях серы — VI, а степени окисления $(-2, +4 \text{ и } +6)^*$ — в соединениях H_2S , ZnS , SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 . В дисульфиде, содержащем мостиковую связь $-S-S-$, степень окисления серы равна -1 : $H_2S_2^{-1}$, FeS_2^{-1} .

В природе сера представлена четырьмя стабильными изотопами (в скобках указаны их массовые доли): $^{36}_{16}S$ (95,04%), $^{33}_{16}S$ (0,75%), $^{34}_{16}S$ (4,215%), $^{36}_{16}S$ (0,017%). Массовая доля элемента серы в земной коре составляет 0,048% (15-е место среди всех элементов), по числу атомов сера также занимает 15-е место (0,027% мольных).

Атомные характеристики элемента (см. табл. 3.1) указывают на то, что сера — типичный неметалл; неметаллические свойства серы выражены слабее, чем у кислорода. Поэтому число соединений с ионным характером связей у нее меньше, чем в случае кислорода.

При стандартных условиях простое вещество сера представляет собой порошок или кристаллы желтого цвета. Для серы известен ряд аллотропных модификаций, отличающихся как составом, так и кристаллической структурой. При обычных условиях наиболее устойчива **ромбическая** сера, а выше $95,4^\circ C$ стабильна **моноклинная** сера. Оба вида серы

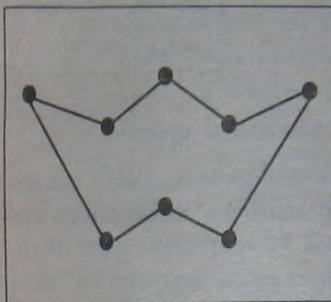
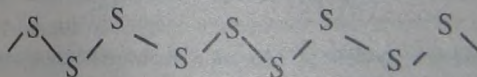


Рис. 3.11. Строение молекул ромбической и моноклинной серы

имеют молекулярную кристаллическую решетку, построенную из молекул состава S_8 , расположенных в пространстве в виде короны (рис. 3.11). Различие ромбической и моноклинной серы в том, что молекулы S_8 в кристаллических решетках по-разному упакованы (см. § 3.17).

Если ромбическую или моноклинную серу нагреть до $444,6^\circ C$ (сера закипает) и полученную жидкость вылить в холодную воду, то образуется **пластическая сера**, по свойствам напоминающая резину. Пластическая сера построена из длинных зигзагообразных цепей:

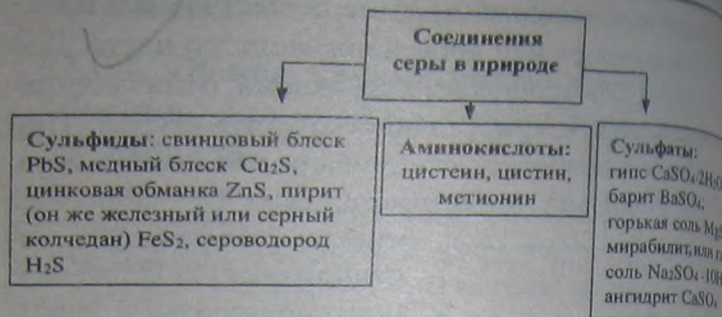


В воде сера практически нерастворима и не смачивается ею. Несколько лучше она растворяется в бензине, спиртах и особенно хорошо в сероуглероде CS_2 .

Сера очень плохо проводит электрический ток и теплоту. При трении сера приобретает избыточный электрический заряд.

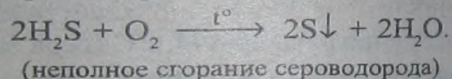
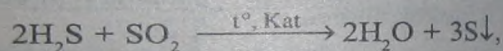
В природе сера встречается как в свободном состоянии (самородная сера), так и в составе различных соединений:

* Известны соединения серы со степенями окисления $+1$ (S_2O), $+2$ (SO) и $+3$ (S_2O_3).

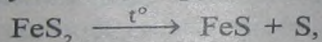


3.7.2. Получение и применение серы

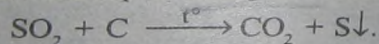
В промышленности серу в основном получают из одной из ее самородных месторождений с последующей перегонкой. Менее распространены способы, основанные на окислении газов металлургических коксовых печей, содержащих сероводород:



В лабораторных условиях серу можно получить так:



(разложение пирита в инертной атмосфере)



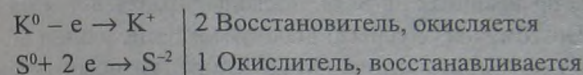
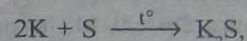
Ежегодное производство серы в мире исчисляется миллионами тонн. Около половины добываемой серы расходуется на получение серной кислоты. Примерно 25% мирового производства серы идет на получение гидросульфата кальция $Ca(HSO_3)_2$, необходимого в бумажной и текстильной промышленности.

Сера — самый распространенный вулканизирующий агент каучуков для их переработки в резину. Сера необходима в производстве спичек, пороха, искусственного шелка, в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур, в органическом синтезе.

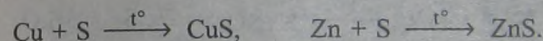
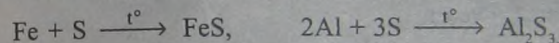
В медицине очень чистую серу используют для приготовления различных мазей.

3.7.3. Химические свойства серы

По химическим свойствам сера — типичный неметалл с достаточно высокой активностью. Среди металлов лишь золото, платина и рутений при любых условиях не реагируют с серой. С некоторыми металлами сера вступает в реакции даже при комнатной температуре, проявляя, как правило, степень окисления -2 . Бинарные соединения серы с ее степенью окисления -2 называются **сульфидами**. Сульфиды металлов относятся к классу солей:

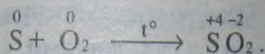
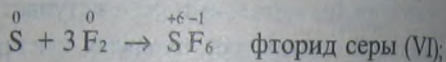
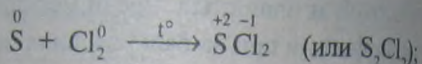
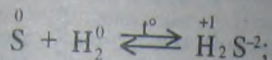
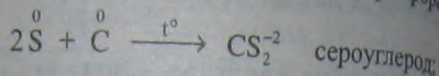
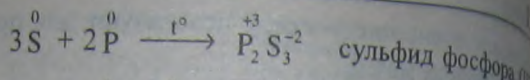


$Hg + S \rightarrow HgS$ (эта реакция используется для связывания разлитой ртути).



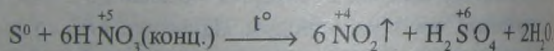
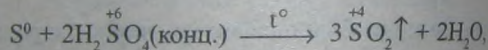
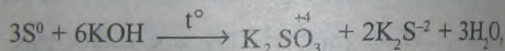
Сера — более слабый окислитель, чем кислород, однако скорость взаимодействия некоторых металлов с серой значительно выше, чем с кислородом. Например, свинец, медь, железо, ртуть сравнительно медленно окисляются кислородом, тогда как с серой при нагревании или даже в обычных условиях реакция происходит почти мгновенно. Более высокую активность серы в данном случае можно объяснить меньшей прочностью связей в молекулах S_8 по сравнению с молекулами O_2 (см. табл. 3.2).

При нагревании сера взаимодействует со многими неметаллами, проявляя свойства как окислителя (фосфор, углерод, водород), так и восстановителя (кислород, галогены, кроме иода):



При температуре горения серы в кислороде оксид (VI) образуется в незначительных количествах (вещь серы превращается в SO_3), поскольку разлагается на O_2 . Поэтому оксид серы (VI) получают окислением SO_2 кислородом в присутствии катализатора, который позволяет проводить процесс с достаточно высокой скоростью, но при более низкой температуре.

При нагревании сера реагирует со щелочами и сильными окислителями:



3.8. Сероводород: строение молекулы, физические и химические свойства

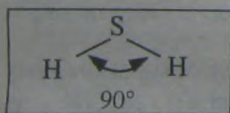
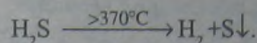


Рис. 3.12. Строение молекулы сероводорода

Молекула сероводорода имеет угловое строение (рис. 3.12), однако значение валентного угла в ней меньше, чем в молекуле воды (см. § 3.7). При стандартных условиях сероводород — газ с резким неприятным

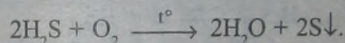
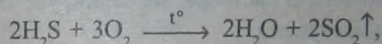
запахом (запах тухлых яиц), умеренно растворим в воде (в 1 объеме воды при 20°C растворяется примерно 2,5 объема сероводорода), немного тяжелее воздуха.

В отличие от воды сероводород термически неустоек и разлагается на простые вещества при нагревании выше 370°C :

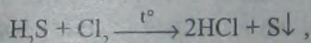


Сероводород ядовит (предельная концентрация сероводорода в жилых и производственных помещениях $0,01$ мг на 1 л воздуха), так как разрушает гемоглобин крови, образуя сульфид железа. Первая помощь при отравлении сероводородом — вдыхание свежего воздуха.

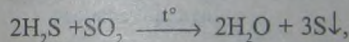
В химическом отношении сероводород весьма реакционноспособное вещество. Так, он легко сгорает в кислороде или на воздухе, образуя голубоватое пламя. При этом преимущественно образуется оксид серы (IV) (избыток кислорода) или свободная сера (недостаток кислорода):



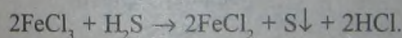
Как сильный восстановитель сероводород легко окисляется галогенами



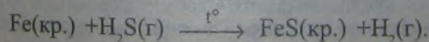
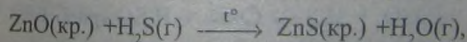
оксидом серы (IV)



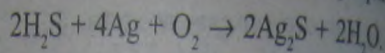
хлоридом железа (III)



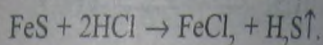
Газообразный сероводород при нагревании взаимодействует с некоторыми металлами и их оксидами, образуя сульфиды:



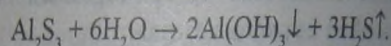
В присутствии кислорода сероводород окисляется, чем объясняется почернение со временем серебряных



В лабораторных условиях сероводород получают на сульфиды железа или цинка сильных кислот (соляной, разбавленной серной)*:

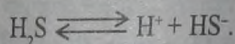


Сероводород образуется при непосредственном взаимодействии серы и водорода, но эта реакция обратима. Сероводород можно получить и необратимым гидролизом сульфидов



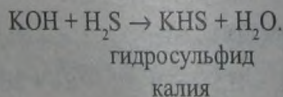
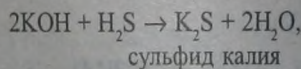
3.9. Сероводородная кислота. Сульфиды

Раствор сероводорода в воде называется сероводородной кислотой (H_2S). Данная кислота слабая (слабее уксусной), двухосновная, в растворе диссоциирует главным образом по первой ступени:

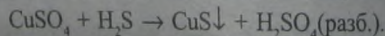


Диссоциация по второй ступени $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ незначительна.

Будучи двухосновной, кислота образует два ряда солей: средние (сульфиды) и кислые (гидросульфиды):



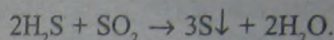
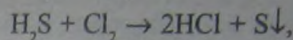
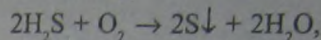
Сероводородная кислота вступает в реакции обмена с солями металлов, если образуется не растворимый в кислоте сульфид металла:



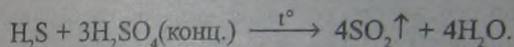
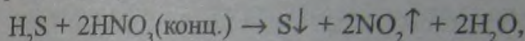
* Кислоты-окислители (азотная, концентрированная серная) окисляют выделяющийся сероводород до серы или оксида серы (IV).

Реакция протекает ввиду крайне малой растворимости сульфида меди в разбавленной серной кислоте.

Сероводородная кислота, как и сероводород, — сильный восстановитель за счет иона S^{2-} . Например, при пропускании в раствор H_2S кислорода, галогенов, оксида серы (IV) наблюдается выпадение серы:

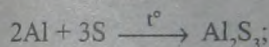
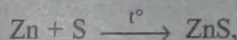


Сероводородная кислота, как и сероводород, окисляется концентрированной и средних концентраций азотной и концентрированной серной кислотами:

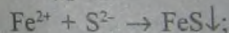
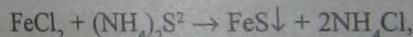
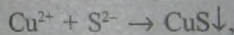
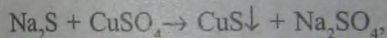


Соли сероводородной кислоты, сульфиды, получают тремя основными способами:

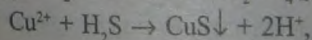
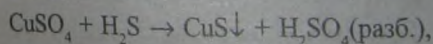
1) непосредственным взаимодействием серы и металла:

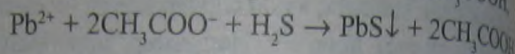
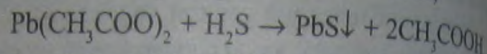
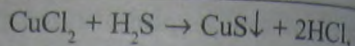


2) вследствие реакции обмена между двумя солями, одной из которых является сульфид:

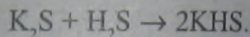


3) пропусканием сероводорода в раствор соли (необходимо, чтобы полученный сульфид не растворялся в образующейся кислоте):





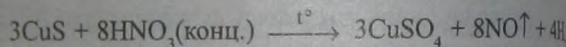
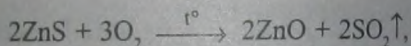
При насыщении разбавленных растворов сульфидов сероводородом образуются гидросульфиды:



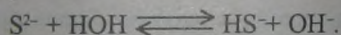
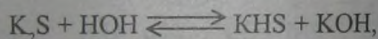
Сульфиды тяжелых металлов окрашены в различные цвета: CuS , PbS , Ag_2S — черные, ZnS — белый, MnS — телесный, CdS , SnS — желтые, Sb_2S_3 — оранжевый.

Различная окраска и растворимость сульфидов металлов используется в химическом анализе для обнаружения катионов металлов в растворе.

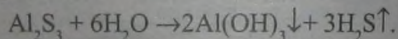
Подобно сероводороду, сульфиды металлов — восстановители:



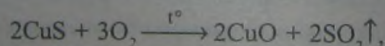
Растворимые в воде сульфиды сильно гидролизуются. Если соль образована активным металлом, реакция разложения щелочная:



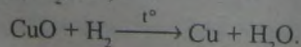
Сульфиды алюминия, хрома (III) и железа (III) гидролизуются необратимо:



Важнейшим свойством сульфидов металлов является окисление кислородом (обжиг); эта реакция используется для получения металлов из сульфидов:



затем оксид металла восстанавливают подходящим восстановителем (C , CO , H_2 , Al):



Сульфиды, не растворимые в кислотах-неокислителях, можно перевести в растворимое состояние нагреванием с концентрированной азотной кислотой (см. приведенное выше уравнение реакции между CuS и HNO_3 (конц.)).

3.10. Оксид серы (IV): строение молекулы, физические и химические свойства, получение и применение

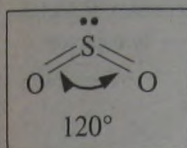


Рис. 3.13. Строение молекулы оксида серы (IV)

Оксид серы (IV) SO_2 , называемый также сернистым газом или ангидридом сернистой кислоты, — при стандартных условиях является бесцветным газом с характерным резким запахом. При температуре около -10°C он сжижается в прозрачную бесцветную жидкость, испарение которой вызывает значительное охлаждение (до -50°C) окружающего пространства; $t_{\text{пл}}$ для SO_2 составляет -75°C . Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (до 80 объемов газа в одном объеме воды при 0°C), однако при кипячении раствора полностью из него удаляется. Оксид серы (IV) ядовит (предельное допустимое содержание в жилых помещениях $0,01 \text{ мг/л}$). Сернистый газ — один из основных промышленных источников загрязнения атмосферы.

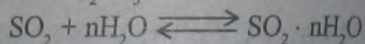
В рамках метода валентных связей строение молекулы SO_2 объясняют в предположении sp^2 -гибридизации атомных орбиталей серы (рис. 3.13). Видно, что молекула SO_2 имеет угловое строение и содержит на атоме серы неподеленную пару электронов (обозначена двумя точками). Угловое строение молекулы и наличие в ней неподеленной пары электронов обуславливают полярность данного оксида и его высокую реакционную способность, а также легкую сжижаемость.

Оксид серы (IV) — типичный кислотный оксид. Реакции с его участием можно разбить на две группы:

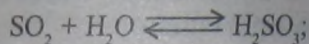
- 1) протекающие без изменения степени окисления серы;
- 2) связанные с изменением степени окисления серы.

К первому типу относятся все реакции, в которых проявляет свойства кислотного оксида:

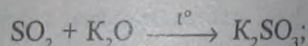
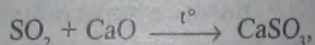
а) взаимодействует с водой при образовании SO_2 , формулу которых иногда записывают в виде сернистой кислоты H_2SO_3 :



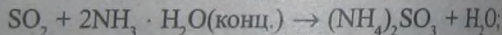
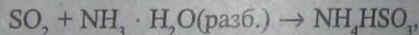
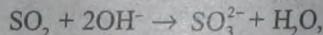
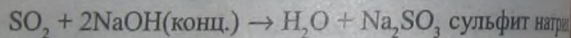
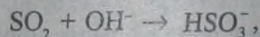
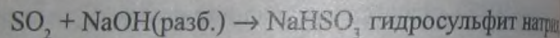
или упрощенно:



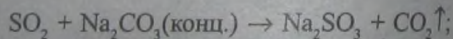
б) реагирует с основными оксидами активных металлов с образованием солей сернистой кислоты — сульфитов:



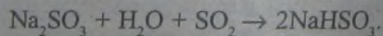
в) взаимодействует с основными гидроксидами с образованием средних (сульфитов) или кислых (гидросульфитов) солей сернистой кислоты:



г) вытесняет из водных растворов карбонатов углекислый газ:



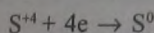
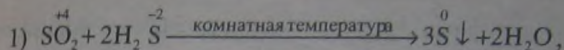
д) переводит сульфиты в гидросульфиты:



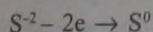
В реакциях второго типа оксид серы (IV) может выступать в роли как окислителя, так и восстановителя. Это объясняется тем, что сера в составе SO_2 имеет промежуточную степень окисления, равную +4.

Рассмотрим функции оксида серы (IV) как окислителя и как восстановителя.

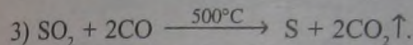
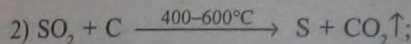
1. Оксид серы (IV) как окислитель.



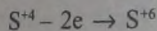
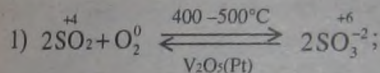
1 Окислитель, восстанавливается



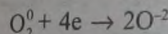
2 Восстановитель, окисляется



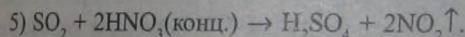
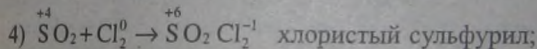
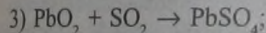
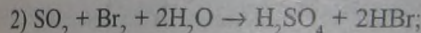
2. Оксид серы (IV) как восстановитель.



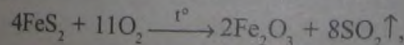
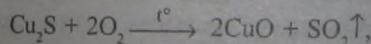
2 Восстановитель, окисляется

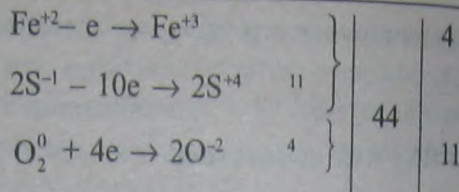


1 Окислитель, восстанавливается

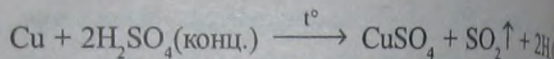


В промышленности оксид серы (IV) получают главным образом обжигом сульфидных руд (реже окислением серы кислородом):

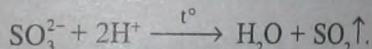
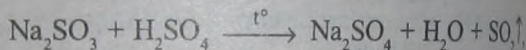
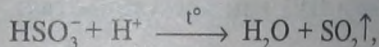
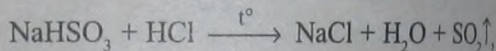




В лабораторных условиях оксид серы (IV) можно получить взаимодействием меди с горячей концентрированной серной кислотой:



или солей сернистой кислоты с более сильными кислотами-неокислителями (соляной, разбавленной серной):



Оксид серы (IV) находит применение в качестве сервирующего средства при производстве сиропов, фруктов. Сернистый газ убивает многие микроорганизмы, поэтому его используют для уничтожения плесневых грибов в сырых помещениях, подвалах, броидильных чанах, винных бочках, а также для лечения домашних животных от чесотки.

Оксид серы (IV) используют также как отбеливатель белых тканей. Наконец, с помощью SO_2 получают гидрофит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, который широко употребляется в промышленности для обработки древесины при получении магии (данная соль растворяет входящий в состав древесины лигнин, способствуя отделению друг от друга волокон древесной массы).

3.11. Сернистая кислота и ее соли

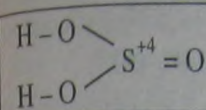
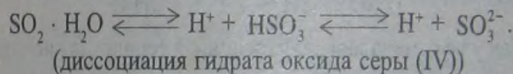
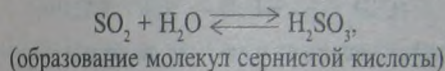
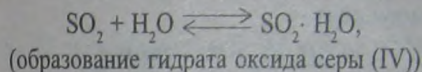


Рис. 3.14. Строение молекулы H_2SO_3

Строение молекулы сернистой кислоты H_2SO_3 показано на рис. 3.14. Сернистой кислотой называют раствор SO_2 в воде, который обладает отчетливо выраженными кислыми свойствами. При ра-

створении SO_2 в воде устанавливаются три равновесных процесса:

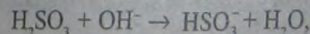
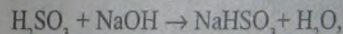
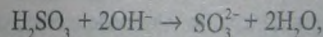
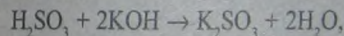


Среднее из этих равновесий практически полностью смещено влево, поэтому появление ионов H^+ в растворе SO_2 обязано последнему процессу, т. е. диссоциации гидрата оксида серы (IV).

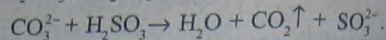
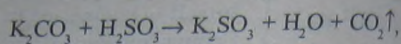
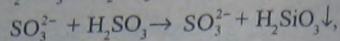
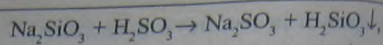
Сернистая кислота в незначительных количествах существует только в растворе, в свободном состоянии не выделена. Это двухосновная средней силы (по первой стадии диссоциации) кислота, в водном растворе диссоциирует ступенчато.

При записи уравнений реакций с участием сернистой кислоты ее формулу представляют двояко: в виде H_2SO_3 или $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

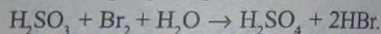
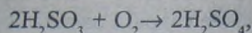
Сернистая кислота реагирует со щелочами, образуя средние или кислые соли:



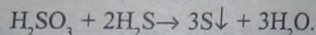
вступает в реакцию обмена с солями других кислот, в частности вытесняет из солей более слабые кремниевую и угольную кислоты:



Подобно оксиду серы (IV), сернистая кислота обладает двойственными окислительно-восстановительными свойствами. В частности, уже при комнатной температуре и особенно эффективно при нагревании ее растворы окисляются хлором и галогенами:

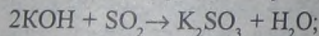
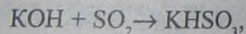


Сернистая кислота окисляет сероводород:

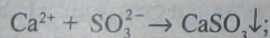
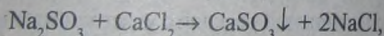


Как уже отмечалось, двухосновная сернистая кислота разует два типа солей: средние (сульфиты) и кислые (гидросульфиты). Соли сернистой кислоты получают тремя основными способами:

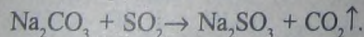
1) пропусканием оксида серы (IV) в раствор щелочи



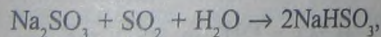
2) по реакции обмена между двумя солями:



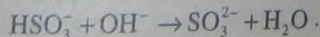
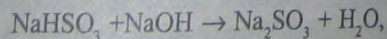
3) пропусканием SO_2 в растворы солей более слабых кислот



Средние соли переводят в кислые, действуя на растворы с избытком SO_2 :

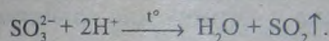
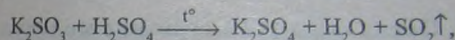
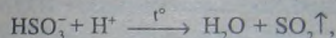
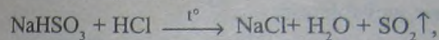


а кислые переводят в средние, обрабатывая щелочью:



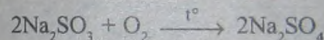
Сульфиты растворимы только для ионов щелочных металлов и аммония. Гидросульфиты известны лишь для щелочных, щелочноземельных металлов и аммония, все они хорошо растворимы в воде; многие из них, например $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, существуют только в растворе.

Оба типа солей разлагаются сильными кислотами с выделением оксида серы (IV):



Взаимодействие средних и кислых солей сернистой кислоты с сильными кислотами является качественной реакцией на сульфиты и гидросульфиты.

Водные растворы сульфитов под действием кислорода воздуха, галогенов превращаются в сульфаты:



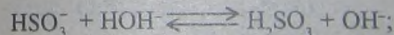
(реакция медленно протекает уже при комнатной температуре).

Средние и кислые соли сернистой кислоты в водном растворе подвергаются гидролизу. В случае растворимых сульфитов щелочных металлов реакция раствора щелочная:



Однако реакция растворов гидросульфитов — слабокислая. Это объясняется конкуренцией двух процессов:

1) гидролизом соли:



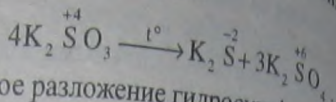
2) диссоциацией гидросульфит-иона:



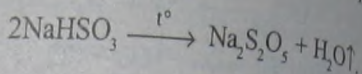
Эффективность процесса диссоциации несколько выше, так что в растворах гидросульфитов активных металлов на-

блюдается некоторый избыток ионов водорода H^+ по сравнению с гидроксид-ионами OH^- .

При нагревании сульфиты диспропорционируют с образованием сульфида и сульфата:



Термическое разложение гидросульфитов приводит к образованию дисульфитов:



3.12. Оксид серы (VI): строение молекулы, физические и химические свойства

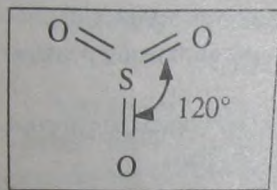
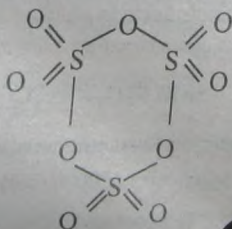


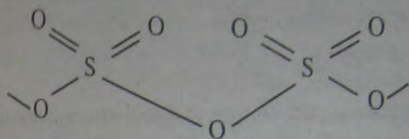
Рис. 3.15. Строение молекулы SO_3

молекул SO_3 он существует только в газовой фазе. Молекула SO_3 имеет форму плоского треугольника (рис. 3.15). Для объяснения ее строения, как и в случае SO_2 , используют концепцию sp^2 -гибридизации атомных орбиталей серы.

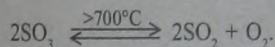
В жидком состоянии оксид серы (VI) существует в форме циклического тримера:



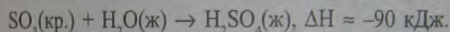
В кристаллическом состоянии оксид серы (VI) образует цепчатые и тетраэдрические цепи:



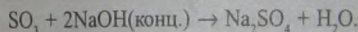
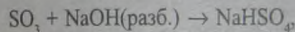
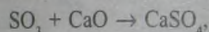
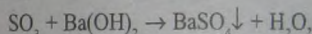
Оксид серы (VI) термически неустоек, при нагревании выше $700^\circ C$ практически полностью разлагается:



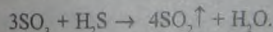
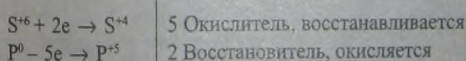
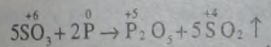
Оксид серы (VI) — типичный кислотный оксид, очень бурно реагирует с водой, образуя серную кислоту:



Как типичный кислотный оксид SO_3 реагирует с основаниями и основными оксидами с образованием солей серной кислоты:



Поскольку сера в составе SO_3 находится в высшей степени окисления (+6), оксид серы (VI) обладает сильными окислительными свойствами. Так, при соприкосновении с ним фосфор воспламеняется, из иодида калия выделяется свободный йод, сероводород окисляется до оксида серы (IV):

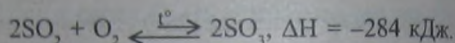


Оксид серы (VI) хорошо растворяется в безводной серной кислоте, полученный раствор называется олеумом.

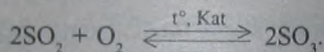
Массовая доля олеума указывает на содержание оксида серы (VI) в безводной серной кислоте и может достигать 20%.

Оксид серы (VI) — промежуточный продукт при окислении серной кислоты.

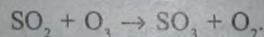
Оксид серы (VI) не образуется в достаточном количестве при непосредственном окислении серы кислородом, так высокая температура реакции ведет к сильному смещению равновесия влево:



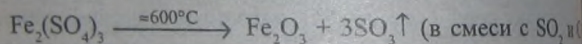
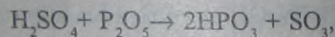
На практике для получения SO_3 окисляют SO_2 при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$ с использованием катализатора (V или платины):



Очень чистый оксид серы (VI) образуется при окислении SO_2 озоном:



В лабораторных условиях небольшие количества SO_3 можно получить по реакциям:



3.13. Серная кислота

3.13.1. Химические свойства серной кислоты

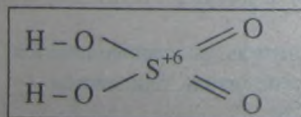
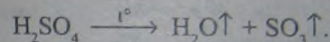


Рис. 3.16. Строение молекулы серной кислоты

Серная кислота H_2SO_4 — важнейшее кислородсодержащее производное серы. Строение молекулы H_2SO_4 показано на рис. 3.16.

Безводная серная кислота — вязкая маслянистая жидкость ($t_{\text{пл}} = 10^\circ\text{C}$), обладает большей термической устойчивостью по сравнению с другими кислотами ($t_{\text{кип}} = 340^\circ\text{C}$), плотность равна $1,84 \text{ г/см}^3$. Работа с этой кислотой требует больших мер предосторожности: попадая на кожу, она приводит к тяжелым ожогам. При смешивании серной кислоты с водой из-за образования гидратов выделяется большое количество теплоты, происходит бурное вскипание жидкости, сопровождаемое разбрызгиванием. Поэтому для приготовления растворов серной кислоты нужно осторожно приливать ее тонкой струйкой в воду при интенсивном перемешивании (ни в коем случае нельзя приливать воду к серной кислоте).

При нагревании выше 340°C серная кислота разлагается:

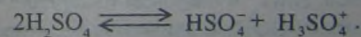


3.13.2. Состояние серной кислоты в водных растворах

Исследование состояния серной кислоты в ее водных растворах различной концентрации проводилось неоднократно и различными методами.

Наиболее точные результаты экспериментов в графической форме приведены на рис. 3.17, где дана зависимость концентрации молекул H_2SO_4 , ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} от молярной концентрации кислоты c . В целях удобства для молярных концентраций кислоты c указаны соответствующие значения массовых долей w кислоты.

Анализ кривых (см. рис. 3.17) показывает, что в растворах с $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 96\%$ содержатся только недиссоциированные молекулы H_2SO_4 . Очень слабую электрическую проводимость такой кислоты можно объяснить незначительной самоионизацией:



По мере разбавления содержание молекул H_2SO_4 в растворе уменьшается, а ионов HSO_4^- — возрастает, что указывает на все более эффективную диссоциацию кислоты.

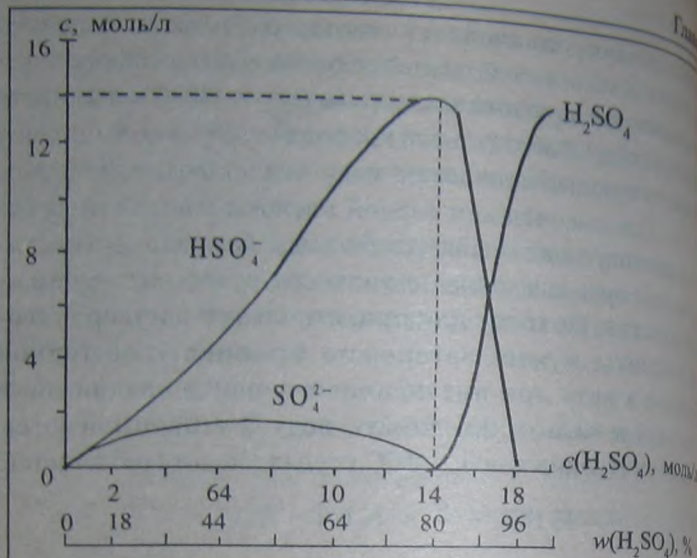
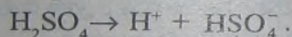
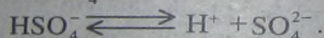


Рис. 3.17. Концентрация отдельных частиц в растворах серной кислоты

Установлено, что для кислоты с $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 95\%$ степень диссоциации по первой стадии $\alpha \approx 1\%$. При концентрации кислоты около 14 моль/л ($w \approx 70\text{—}80\%$, см. пунктирную прямую) раствор практически не содержит молекул H_2SO_4 , соответственно концентрация ионов HSO_4^- достигает своего максимума и равна концентрации кислоты. Следовательно, при указанных концентрациях кислоты степень ее диссоциации по первой стадии равна 100%:

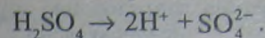


Если концентрация ниже 14 моль/л ($w = 70\text{—}80\%$), происходит диссоциация кислоты по второй стадии, и в растворе появляются ионы SO_4^{2-} :



Из рис. 3.17 видно, что в растворе серной кислоты содержание ионов HSO_4^- в широком интервале концентраций больше, чем ионов SO_4^{2-} . Следовательно, вторая стадия диссоциации кислоты протекает менее эффективно, чем первая. Например, при концентрации кислоты 2 моль/л ($w \approx 18\%$) степень диссоциации H_2SO_4 по второй ступени $\alpha_2 \approx 30\%$.

первой ступени степень диссоциации $\alpha \approx 100\%$). Содержание ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} сравнивается в очень разбавленных растворах, и только для предельно разбавленных растворов (сотые доли %) можно считать диссоциацию серной кислоты полной и по второй стадии:



Таким образом, в области очень высоких концентраций химические свойства серной кислоты будут определяться молекулами H_2SO_4 , а в области разбавленных растворов ($w \leq 20\%$) — совокупностью ионов H^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} , из которых содержание ионов H^+ максимальное.

Концентрация серной кислоты оказывает очень сильное влияние на ее химические свойства. При этом пользуются такими понятиями, как «очень концентрированная» серная кислота ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 93\text{—}98\%$), «умеренно концентрированная» ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 70\text{—}75\%$), кислота «средней концентрации» ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 30\text{—}60\%$), «разбавленная серная кислота» ($w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 5\text{—}20\%$) и «очень разбавленная серная кислота» ($w \approx$ доли %). Естественно, четких границ между областями отдельных концентраций нет.

Химические свойства H_2SO_4 в области средних концентраций (30–60%) достаточно сложные, поэтому ограничимся описанием химических свойств концентрированной ($w \geq 98\%$) и разбавленной ($w \leq 20\%$) серной кислоты.

3.13.3. Химические свойства разбавленной серной кислоты

Разбавленная серная кислота обладает всеми типичными свойствами кислот, которые приведены в табл. 3.6.

Рассмотрим окислительные свойства H_2SO_4 (разб.) и сопоставим их с таковыми для уже изученных ранее галогеноводородных кислот.

Учитывая степени окисления атомов в молекулах галогеноводородных кислот ($\text{H}^+\text{Г}^-$), можно сделать вывод, что их окислительные свойства обуславливаются только ионами $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, тогда как за счет находящихся в нижней степени

Свойства разбавленной серной кислоты

Свойство	Пример
1. Водный раствор имеет сильнокислую реакцию и соответствующим образом изменяет окраску индикаторов	Лакмус — красный, метилоранж — розовый, фенолфталеин — бесцветный
2. Реагирует с основными и амфотерными оксидами	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. Взаимодействует со щелочами, не растворимыми в воде основаниями	$2\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. Реагирует с солями, если соблюдаются условия протекания реакций обмена	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
5. С аммиаком или его водными растворами образует соли аммония	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

окисления анионов галогенов эти кислоты могут быть только восстановителями.

Такие кислоты принято называть кислотами-неокислителями, имея в виду, что они, во-первых, способны окислять только металлы, и, во-вторых, только те из них, которые в ряду стандартных электродных потенциалов расположены за водородом (к такому типу кислот также относятся все органические и ортофосфорная кислоты).

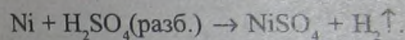
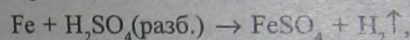
Формальный анализ степеней окисления атомов в серной кислоте ($\text{H}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$) показывает, что в составе молекулы H_2SO_4 два атома (H^+ и S^{+6}), находящиеся в высшей степени окисления, могут проявлять только окислительные свойства. За счет находящихся в низшей степени окисления ионов O^{2-} данная кислота может проявлять и восстановительные свойства*, однако окислить ионы O^{2-} достаточно трудно (подоб-

* Можно, например, окислить ионы O^{2-} с помощью фтора: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{F}_2 \rightarrow 2\text{HF} + \text{SF}_6 + 2\text{O}_2$.

ные реакции для серной кислоты не характерны и далее не рассматриваются).

В разбавленном водном растворе серной кислоты присутствуют три типа ионов — $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, HSO_4^- , SO_4^{2-} , каждый из которых может выполнять функцию окислителя. Анализ реакций с участием H_2SO_4 (разб.) и активных металлов показывает, однако, что единственным продуктом восстановления кислоты в этом случае является молекулярный водород H_2 . Таким образом, **окислительные свойства разбавленной серной кислоты обусловлены только ионами водорода (гидроксония)***.

При взаимодействии H_2SO_4 (разб.) с металлами, проявляющими в соединениях несколько степеней окисления, может стабилизироваться низшая из них:



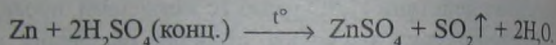
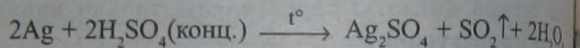
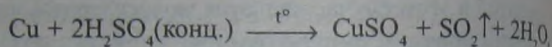
Свинец не реагирует с разбавленной серной кислотой, так как образующийся в первый момент времени PbSO_4 в H_2SO_4 (разб.) нерастворим.

3.13.4. Химические свойства концентрированной серной кислоты ($w \approx 93\text{—}98\%$)

Химические свойства H_2SO_4 (конц.) резко отличаются от таковых для H_2SO_4 (разб.); по сути дела, можно говорить о двух совершенно различных по свойствам кислот. В первую очередь это касается окислительных свойств кислот: H_2SO_4 (конц.) — гораздо более сильный окислитель (особенно при нагревании), в частности данная кислота может окислять даже те металлы, которые в РСЭП расположены за водородом (медь, ртуть, серебро). Не окисляются под действием концентрированной кислоты железо, золото и металлы платиновой группы.

* Если бы роль окислителя выполняли ионы HSO_4^- , SO_4^{2-} , то в результате реакции обнаружались бы продукты восстановления, содержащие серу (H_2S , S или SO_2).

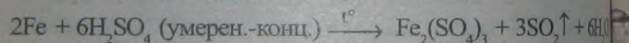
Рассмотрим окислительные свойства H_2SO_4 (конц.) подробнее. В концентрированных растворах кислоты в основном содержатся молекулы H_2SO_4 . Понятно, что в данном случае они и будут выполнять функцию окислителей. Поглощая в реакциях с участием H_2SO_4 (конц.) водород не выделяется; основным продуктом восстановления кислоты в этом случае является оксид серы (IV):



Поскольку PbSO_4 растворим в концентрированной серной кислоте ($\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$), свинец также растворяется в H_2SO_4 (конц.).

Отношение железа к серной кислоте весьма своеобразно. По мере увеличения массовой доли H_2SO_4 вплоть до 30% скорость растворения железа возрастает. Однако в растворах с $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \geq 93\%$ железо (особенно в виде чутуна) не растворяется даже при кипячении. Это явление называется пассивацией, однако природа его не вполне ясна (предполагается, в частности, что оно вызвано образованием на поверхности металлов прочных оксидных пленок).

Железо хорошо растворяется при нагревании в умеренно-концентрированной ($w \approx 70\%$) серной кислоте с образованием сульфата железа (III) и выделением оксида серы (IV):

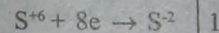
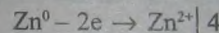
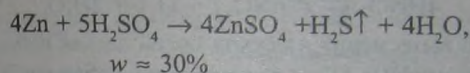
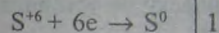
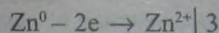
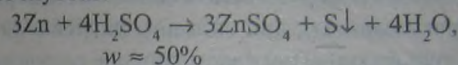


Явление пассивации наблюдается также для таких металлов, как Al и Cr, которые поэтому не растворяются в холодной H_2SO_4 (конц.) (при нагревании эти металлы растворяются в H_2SO_4 (конц.) с выделением SO_2).

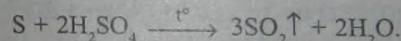
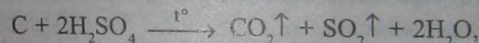
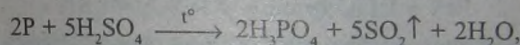
Наиболее сильные восстановители — щелочные и щелочноземельные металлы — реагируют с H_2SO_4 (конц.) очень бурно, образуя смеси продуктов восстановления иона SO_4^{2-}

(SO_2 , S, H_2S). Практического значения реакции H_2SO_4 с этими металлами не имеют.

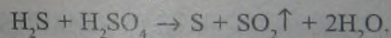
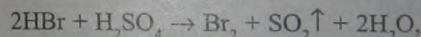
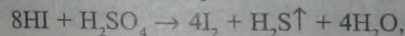
Отметим, что по мере разбавления кислоты металлы средней активности (Zn, Fe) могут восстанавливать серную кислоту более глубоко:



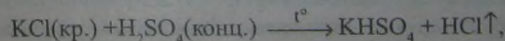
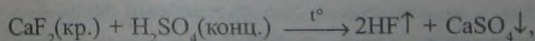
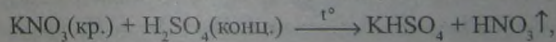
Концентрированная серная кислота окисляет неметаллы:



Уже при комнатной температуре H_2SO_4 (конц.) окисляет HI, HBr (но не HCl и HF) и H_2S :



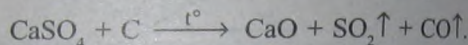
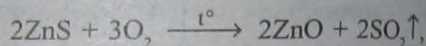
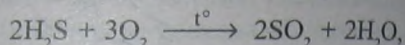
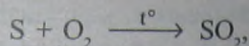
Важными свойствами H_2SO_4 (конц.) являются ее нелетучесть и сравнительно высокая термическая устойчивость. Эти свойства H_2SO_4 (конц.) в лабораторной практике используются для получения более летучих кислот путем их вытеснения концентрированной серной кислотой из сухих (кристаллических) солей:



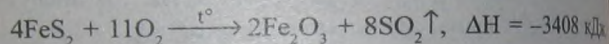
зующийся как побочный продукт при получении цветных металлов обжигом их сульфидов.

Производство серной кислоты состоит из трех стадий:

1) получение оксида серы (IV). Как уже отмечалось, этой целью может использоваться различное сырье:



На многих заводах по производству серной кислоты для получения SO_2 применяют пирит:



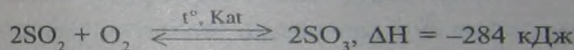
Обжиг пирита — процесс гетерогенный, и его скорость сильно зависит от площади соприкосновения кислорода воздуха и твердых частиц колчедана. Для увеличения поверхности соприкосновения перед обжигом колчедан размалывают. Обжиг колчедана осуществляют по методу «кипящего» слоя: тонко измельченный колчедан подается в обжигную печь сверху, а сильные струи горячего воздуха — снизу. Частицы колчедана находятся во взвешенном состоянии, напоминая кипящую жидкость (откуда и происходит название «кипящий» слой). Температура в кипящем слое поддерживается на уровне 900°C , отходящий обжиговой газ содержит до 14% SO_2 , а также азот, водяные пары, кислород, примеси оксидов мышьяка и фосфора.

Окисление колчедана — необратимый экзотермический процесс. Выделяющегося тепла достаточно для сжигания колчедана, поэтому нагревание необходимо только вначале, при запуске обжиговой печи;

2) окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI). Перед окислением сернистый газ тщательно очищают от вредных для катализатора пылеобразных примесей (это, главным образом, оксид мышьяка (III) и водяной пар). Водяные

пары — не яд, однако с оксидом серы (VI) они образуют туманообразную серную кислоту, которая реагирует с катализатором и снижает его активность (кроме того, туманообразная серная кислота очень плохо поглощается концентрированной серной кислотой и может уйти в атмосферу). Очистку от пыли осуществляют с помощью электрофильтров, а для поглощения водяных паров используют концентрированную серную кислоту. При этих операциях обжиговой газ охлаждается, поэтому перед процессом окисления его подогревают.

Окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI) проводят в **контактном аппарате**. Он представляет собой башню с рядом полочек, на которых находится твердый катализатор (чаще всего — оксид ванадия (V), реже — платина или другие соединения ванадия). Процесс окисления:



происходит в момент контакта реакционной смеси с катализатором, откуда и произошло название данного метода получения серной кислоты.

Реакция окисления SO_2 обратима, и для увеличения выхода SO_3 нужен подбор оптимальных условий протекания реакции. Однако здесь возникает ряд экспериментальных проблем.

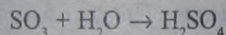
Согласно принципу Ле Шателье, смещению равновесия в сторону увеличения выхода оксида серы (VI) способствует повышение давления и понижение температуры. Однако при высоких давлениях оксид серы (VI) переходит в жидкое состояние, а при невысоких температурах мала скорость процесса. Выход как раз и был найден с помощью катализатора, который позволяет проводить окисление с достаточно высокой скоростью при не очень высоких ($400\text{—}500^\circ\text{C}$) температурах и давлении около 200 кПа. При этом выход SO_3 достигает более 90%.

Поскольку при окислении выделяется большое количество теплоты, температура равновесной смеси повышается; это нежелательно, так как ведет к разложению SO_3 . Поэтому тепло, выделяющееся в реакции, отводят по трубкам тепло-

обменника для подогрева новой порции обжигового газа, поступающей в контактный аппарат;

3) **получение серной кислоты.** Охлажденный газообразный оксид серы (VI) направляется в **поглотительную башню**, в которой он по принципу противотока (SO_3 снизу, кислота — сверху) поглощается серной кислотой с массовыми долями около 98%. При этом получают **олеум** — раствор оксида серы (VI) в безводной серной кислоте. Олеум в железных цистернах развозится по потребителям, на местах его разбавляют водой или разбавленной серной кислотой для получения растворов серной кислоты нужных концентраций.

Возникает вопрос: почему при производстве серной кислоты оксид серы (VI) поглощают не водой, а серной кислотой? Дело в том, что в результате реакции



выделяется большое количество теплоты и серная кислота образуется в виде мелких капелек (сернокислотный туман). Эти капли, находясь во взвешенном состоянии, практически не конденсируются, препятствуя дальнейшему поглощению оксида серы (VI) водой. При поглощении оксида серы (VI) концентрированной серной кислотой такие капли не образуются.

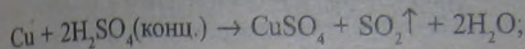
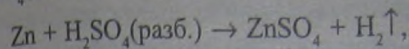
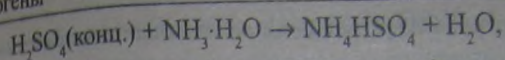
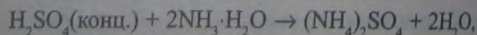
3.15. Соли серной кислоты

Так как кислота H_2SO_4 двухосновная, то она образует два ряда солей: средние (**сульфаты**) и кислые (**гидросульфаты**).

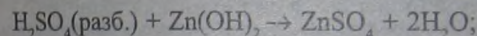
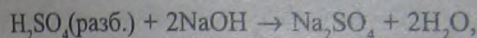
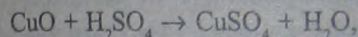
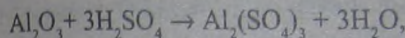
Сульфаты, как большинство средних солей серной кислоты, бесцветны (белые), хорошо растворимы в воде. Плохо растворимы соли щелочноземельных металлов, свинца и серебра. Наименее растворим сульфат бария, используемый для аналитического обнаружения сульфат-ионов SO_4^{2-} .

Сульфаты можно получить при взаимодействии:

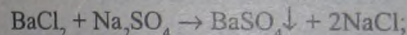
а) металлов или аммиака (а также его водных растворов) с разбавленной или концентрированной серной кислотой:



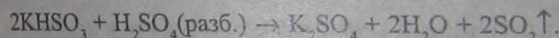
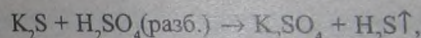
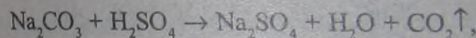
б) основных или амфотерных оксидов и гидроксидов с серной кислотой:



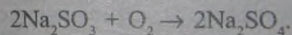
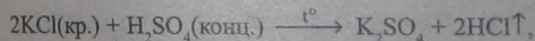
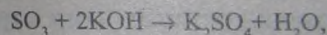
в) двух солей, одна из которых — сульфат (необходимо образование осадка):



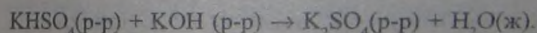
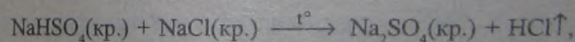
г) серной кислоты с растворами солей более слабых кислот:



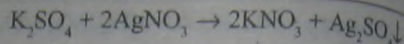
Сульфаты могут быть также получены с использованием оксида серы (VI), взаимодействием $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$ с кристаллическими галогенидами, нитратами, окислением сульфитов:



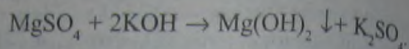
Наконец, сульфаты образуются в некоторых реакциях с участием гидросульфатов:



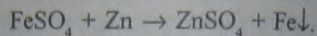
Химические свойства сульфатов весьма разнообразны. Так, при условии выпадения осадка они вступают в реакцию обмена с другими солями:



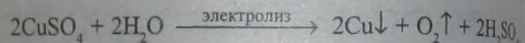
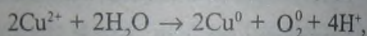
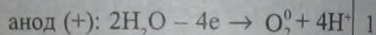
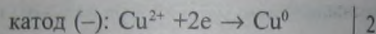
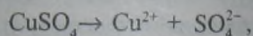
и щелочами:



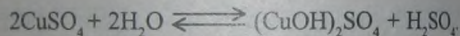
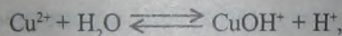
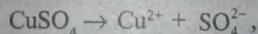
Водные растворы сульфатов менее активных металлов реагируют с более активными металлами по типу реакции замещения:



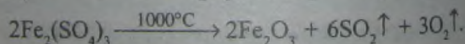
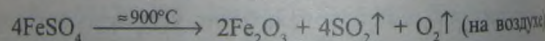
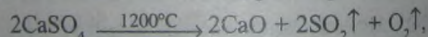
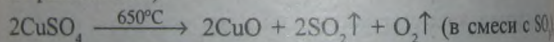
Характер электролиза водных растворов сульфатов зависит от положения металла в ряду СЭП. Так, при электролизе водного раствора $CuSO_4$ можно получить медь (на катоде) и серную кислоту (в анодном пространстве):



Растворимые в воде сульфаты аммония и некоторых металлов (кроме щелочных) подвергаются гидролизу; реакция раствора — кислая:



Отношение сульфатов к нагреванию различно. Как правило, чем выше активность металла, тем более термически устойчив сульфат (сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения):

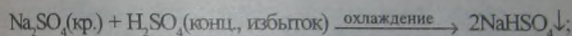


Многие средние соли серной кислоты образуют кристаллогидраты, которые получают осторожным выпариванием водных растворов сульфатов или охлаждением их насыщенных растворов. Кристаллогидраты сульфатов меди, цинка, железа, кобальта, никеля называют **купоросами**; например, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос.

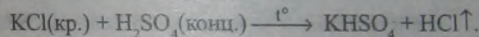
Для серной кислоты характерно образование двойных солей, кристаллогидраты которых называются **квасцами**; например, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюмокалиевые квасцы.

Гидросульфаты — кислые соли серной кислоты в свободном состоянии выделены только для щелочных металлов. Их получают двумя основными способами:

а) взаимодействием кристаллических сульфатов или их концентрированных растворов с серной концентрированной кислотой:

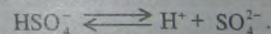
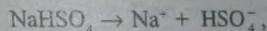


б) взаимодействием кристаллических хлоридов или нитратов с концентрированной серной кислотой при слабом нагревании:

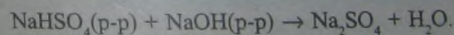
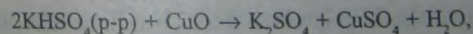
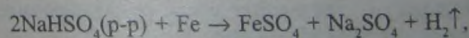


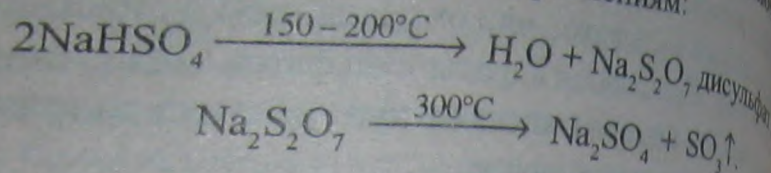
Для получения гидросульфатов следует брать концентрированную серную кислоту, так как именно в ней содержание ионов HSO_4^- достаточно высокое.

Гидросульфаты в водных растворах диссоциируют ступенчато:



Из-за образования ионов $H^+(H_3O^+)$ реакция водных растворов гидросульфатов кислая. Поэтому они могут вступать в реакции, характерные для кислот:





3.16. Применение серной кислоты и ее солей

Серная кислота находит самое широкое применение в промышленности, так и в лабораторных исследованиях. Огромное количество ее расходуется на получение минеральных удобрений, ряда кислот (плавиковой, соляной, серной, фосфорной). Серная кислота используется для очистки продуктов, в свинцовых аккумуляторах, в производстве синтетических материалов.

В лабораторной практике серная кислота применяется как водоотнимающее средство, сульфировующий агент, входит в состав нитрующих смесей.

Соли серной кислоты находят широкое применение. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат сульфата натрия (глауберова соль, мирабилит) — в производстве соды и стекольной промышленности.

$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — алебастр — для изготовления гипсовых украшений, искусственного мрамора, шин при переломе костей.

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гептагидрат сульфата магния (горькая соль) — в медицине как слабительное.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат сульфата меди (II) (медный купорос) — для борьбы с вредителями сельского хозяйства, производства медных покрытий и получения различных соединений меди.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гептагидрат сульфата железа (II) (железный купорос) — для очистки воды, консервирования (для сохранения от гниения) дерева.

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — соответствующие хромокалиевые и алюмокалиевые квасцы — при дублении кож и изготовлении красок.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — гептагидрат сульфата цинка (цинковый купорос) — как протрава при крашении тканей.

BaSO_4 — в медицине как рентгеноконтрастное вещество.

3.17. Дополнения

1. В переводе с греческого название «халькогены» отражает нахождение их в природе в виде различных руд, в том числе и содержащих медь (халькопирит CuFeS_2).

2. Кроме воды, кислород образует еще одно водородное соединение — пероксид водорода H_2O_2 , строение молекулы которого показано на рис. 3.18.

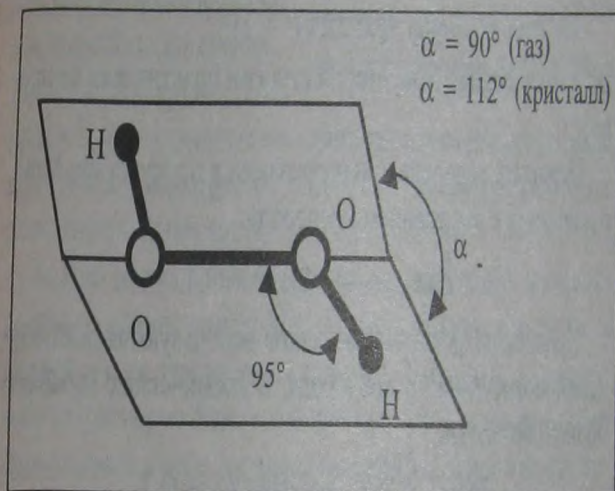
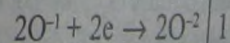
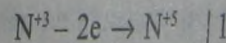
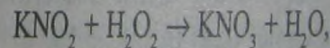
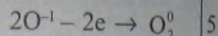
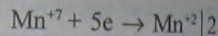
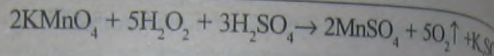


Рис. 3.18. Строение молекулы пероксида водорода

Видно, что степень окисления атомов кислорода в пероксиде водорода равна -1 . Пероксид водорода — сильный окислитель за счет кислорода в степени окисления -1 , который, принимая два электрона, превращается в кислород со степенью окисления -2 :

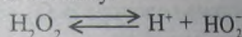


Так как степень окисления кислорода в пероксиде промежуточная, сильные окислители могут окислять пероксид водорода, например:

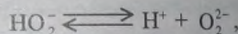


Если пероксид водорода выполняет функцию окислителя, то в результате реакции выделяется кислород. В окислительных свойствах H_2O_2 в качестве продукта образуется вода (или ионы OH^-).

Пероксид водорода можно рассматривать как окислительную двухосновную кислоту:

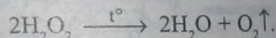


и далее

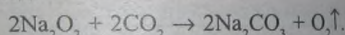


так как диссоциация по второй ступени практически не протекает.

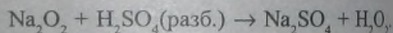
Пероксид водорода при нагревании в присутствии катализатора разлагается с выделением кислорода:



Пероксиды щелочных металлов используются для получения молекулярного кислорода, в космических аппаратах, подводных лодках:



Пероксид водорода можно получить действием хлорной разбавленной серной кислоты на пероксиды:



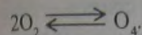
3. Валентность, равную четырем, кислород проявляет, например, в карбоксилатном комплексе берилля $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$, где R — алкильные заместители. Структура таких комплексов показана на рис. 3.19.

4. В литературе есть указание на наличие у кислорода третьей модификации состава O_4 . Данная модификация имеет форму квадрата:



Халькогены

образуется при взаимодействии двух молекул O_2 :



В газообразном кислороде при обычных условиях содержится всего 0,1% молекул O_4 , в жидком и твердом состоянии — до 50%.

5. Физические константы воды используются (или использовались) как эталоны для сравнения свойств других веществ. К числу таковых констант относятся плотность воды при $+4^\circ\text{C}$ и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, температура кипения и плавления, теплоемкость.

6. При нормальном давлении вода переходит в газообразное состояние при $+100^\circ\text{C}$. С уменьшением давления понижается и ее температура кипения. Например, в горах на высоте примерно 5 км давление примерно в два раза ниже нормального и вода закипает при $+84^\circ\text{C}$. Напротив, в аппаратах, создающих повышенное давление, вода начинает кипеть при более высоких, чем $+100^\circ\text{C}$, температурах. Такая перегретая вода используется в технике и в быту (в герметически закрытых скороварках процесс приготовления пищи с помощью перегретой воды происходит быстрее).

7. Некоторые аномалии воды имеют важное биологическое и географическое значение. Например, благодаря тому что лед легче воды, водоемы не промерзают до дна; это защищает от вымораживания все живущие в воде организмы. Благодаря высокой теплоемкости (воду нелегко нагреть, однако она и медленно остывает) вода оказывает сильное влияние на климат Земли: в приморских странах летом вода поглощает огромное количество теплоты и уменьшает зной; в зимнее время она, наоборот, возвращает часть теплоты.

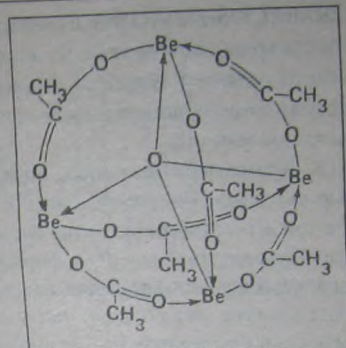


Рис. 3.19. Строение карбоксилатных комплексов $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOR})_6$

Наконец, теплые морские и океанические течения (например, Гольфстрим), направляясь от экватора к полюсам, смягчают климат омываемых ими стран (хороший пример — Англия, климат которой вопреки географическому положению surprisingly мягкий).

8. Кроме перечисленных, вода имеет и другие аномальные свойства. Например, при 0°C в равновесии находятся все три агрегатных состояния воды: твердое (лед), жидкое и газообразное. Во всех этих формах вода (единственный известный веществ) встречается на Земле. Теплопроводность воды значительно больше, чем у других жидкостей, и при нагревании также изменяется аномально: до $+150^{\circ}\text{C}$ возрастает, а затем начинает уменьшаться. Вязкость воды при нагревании снижается, поэтому горячие водные растворы циркулируют значительно быстрее холодных. Еще одна особенность воды — ее малая сжимаемость. Так, при повышении давления на $1 \cdot 10^5$ Па объем воды, равный 1 л, уменьшается всего на $0,05 \text{ см}^3$. При повышении температуры сжимаемость жидкостей обычно возрастает, у воды же она при температуре до $+50^{\circ}\text{C}$ становится меньше, а при дальнейшем повышении температуры слабо возрастает.

Вода отличается исключительно большим поверхностным натяжением. Благодаря этому свойству она поднимается по капиллярам растений вверх и доставляет растениям необходимые из земли питательные вещества.

9. Отметим, что расширение воды при замерзании имеет и отрицательные последствия; например, это часто приводит к разрыву водопроводных труб, повреждению двигателей автомобилей.

10. Голубая окраска воды в жидком состоянии в толстых слоях также обусловлена водородными связями. Молекулы одной молекулы воды передаются по водородным связям другим молекулам; при этом частота колебаний и самбля молекул соответствует частоте электромагнитного излучения для красного цвета. В результате красные цвета солнечного излучения поглощаются, а вода приобретает голубоватый оттенок.

Халькогены

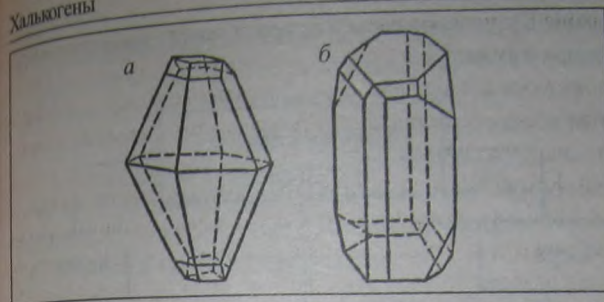
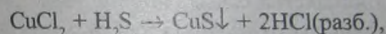
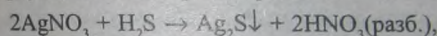


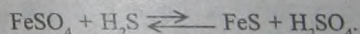
Рис. 3.20. Форма кристаллов ромбической (а) и моноклинной (б) серы

11. Сера ромбическая и моноклинная, имея одинаковый состав молекул S_8 , различается формой кристаллов (рис. 3.20).

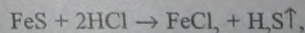
12. Соль будет вступать в реакцию обмена с сероводородом в том случае, если полученный сульфид не может растворяться в параллельно образующейся разбавленной кислоте. Например, возможны реакции растворимых солей меди, серебра, ртути, олова с сероводородом:



так как сульфиды перечисленных металлов не растворимы в образующихся разбавленных кислотах. Однако практически не протекают реакции сероводорода с растворимыми солями цинка, железа, марганца, так как сульфиды этих металлов в разбавленных сильных кислотах растворимы:

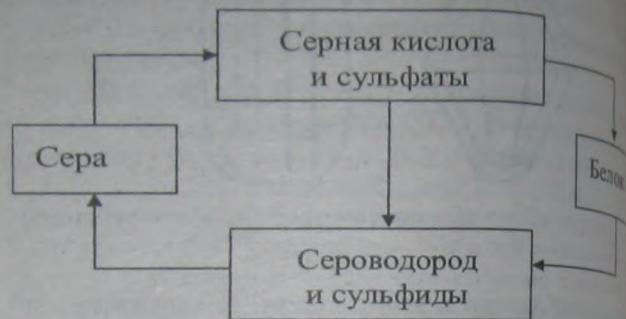


По этим причинам сероводород получают, действуя соляной или серной разбавленной кислотой на сульфиды железа (II), цинка, марганца:

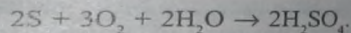


но нельзя таким же образом получить сероводород, исходя из CuS , HgS , Ag_2S , PbS , SnS . Перевести эти сульфиды в растворимое состояние можно, воздействуя горячей концентрированной азотной кислотой («царской водкой»).

13. Круговорот серы в природе можно представить следующей схемой:

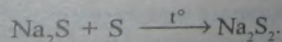


Растения получают серу из сульфатов, содержащихся в почве. Далее в результате сложных химических превращений образуются серосодержащие белки, которые активно усваиваются животными. После отмирания животных и растительных организмов их белковые вещества разлагаются, сера выделяется в виде сероводорода. Последний легко окисляется с выделением серы. Дальнейшая судьба серы зависит от наличия или отсутствия кислорода. При недостатке кислорода образуются залежи природной серы; при избытке кислорода сера превращается в серную кислоту:



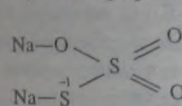
Серная кислота тотчас реагирует с содержащимися в почве солями более слабых кислот (карбонатами, силикатами), образуя сульфаты. Большая часть сульфатов уносится водами рек, накапливается в морях и при их усыхании образует пласты различных минералов.

14. Стремление серы к формированию гомоцепей приводит к образованию полисульфидов, т. е. соединений, содержащих мостиковые связи $-S-S-$:

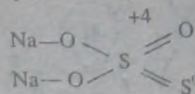


Практическое значение имеет распространенный в природе дисульфид железа (II) FeS_2 , известный как пирит, железный колчедан, серный колчедан (используется для получения оксида серы (IV) при производстве серной кислоты). В состав дисульфидов входят мостиковые связи $-S^{-1}-S^{-1}-$.

15. Сульфит натрия при кипячении с серой образует так называемый тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$, для которого известны следующие графические формулы:

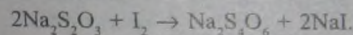


I



II

За счет серы в степени окисления -1 (структура I) или в степени окисления 0 (структура II) тиосульфат натрия — сильный восстановитель:



натриевая соль
тетратионовой кислоты

16. С учетом современного состояния теории химической связи для SO_2 , SO_3 и H_2SO_4 предлагаются структурные формулы, учитывающие образование трехцентровых π -связей $O-S-O$ (рис. 3.21, связи показаны многоточием):

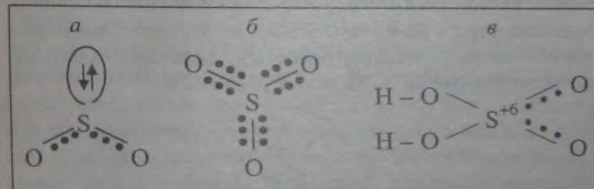


Рис. 3.21. Образование трехцентровых π -связей в молекулах SO_2 (а), SO_3 (б) и H_2SO_4 (в)

Рассмотрим, как образуется эта связь в случае молекулы SO_2 . Предполагается, что валентные орбитали серы sp^2 гибридизованы:

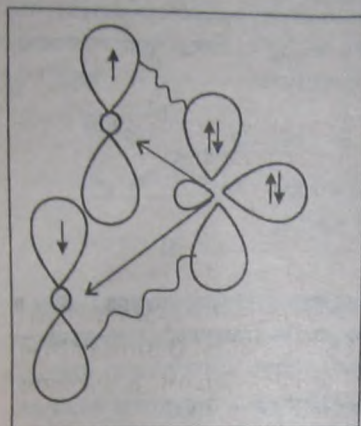
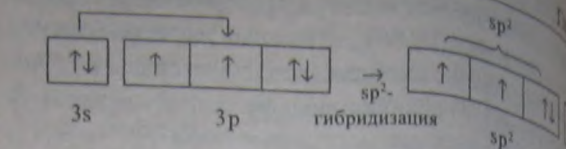
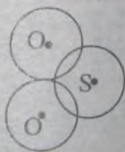


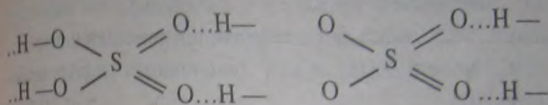
Рис. 3.22. Схема образования π - и σ -связей в молекуле SO_2 (стрелками обозначены σ -связи S—O)

крывания негибридных $2p$ -орбиталей атомов O и негибридной $3p$ -орбитали атома S и формируется трехцентровая четырехэлектронная π -связь (см. рис. 3.22, волнистые линии). Если посмотреть на молекулу SO_2 сверху, перпендикулярно к ее плоскости, то трехцентровое перекрывание p -орбиталей выгляди́т так (точки — ядра атомов):

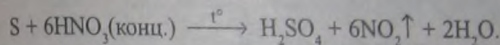
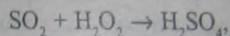


17. Серная кислота кипит и разлагается только при 340°C , тогда как азотная закипает примерно при 86°C . На разность температур кипения и основано вытеснение нелетучей

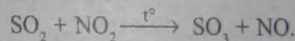
центрированной серной кислотой других более летучих кислот из кристаллических солей. Вязкость и высокая температура кипения серной кислоты обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей:



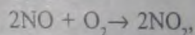
18. Приведем еще несколько уравнений реакций, в результате которых можно получить серную кислоту:



При нитрозном (башенном, камерном) способе образуется только кислота с $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 80\%$. В этом случае оксид серы (IV) окисляется не кислородом, а оксидом азота (IV):



Полученный оксид азота (II) окисляется кислородом:



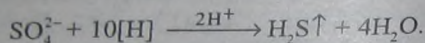
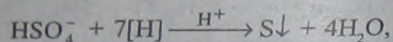
и оксид азота (IV) снова направляется на окисление SO_2 .

Основная масса такой серной кислоты расходуется на производство минеральных удобрений.

19. Сравнительный анализ силы кислот на основании сопоставления энергий связи H—элемент корректен только в ряду однотипных элементов (т. е. элементов одной подгруппы). Например, средняя энергия связи в молекуле H_2S (367 кДж/моль) заметно меньше, чем в HCl (432 кДж/моль). Однако соляная кислота — сильная, а сероводородная — очень слабая. В данном конкретном случае необходимо учесть, что полярность связи H—Cl много больше, чем H—S, вследствие чего гидратация более положительно поляризованных атомов H в хлороводороде существенно эффективнее, чем в H_2S .

20. Тот факт, что в разбавленных водных растворах серной кислоты роль окислителя выполняют ионы H^+ , не представляется неожиданным. Во-первых, концентрация ионов водорода в таких растворах по сравнению с ионами HSO_4^- и SO_4^{2-} наибольшая. Кроме того, взаимодействие металлов с ионами H^+ протекает, без сомнения, кинетически более легко, чем с ионами HSO_4^- и SO_4^{2-} , имеющими тетраэдрическое строение.

21. В области средних концентраций содержание ионов H^+ и HSO_4^- сравнимо между собой. Образование в этом случае в качестве продуктов серы и сероводорода объясняется, по-видимому, восстановлением ионов HSO_4^- (а также SO_4^{2-}) атомарным водородом:

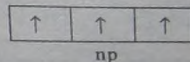


VA ГРУППА (ПОДГРУППА АЗОТА)

4.1. Общая характеристика элементов

VA группу образуют элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi со строением внешних энергетических подуровней ns^2np^3 , где n — номер периода для данного элемента.

Распределение электронов по атомным орбиталям для основного состояния атомов этих элементов следующее:



Элементы VA группы имеют групповое название — **пниктогены**, образованное от символов химических элементов фосфора P и азота N. Пниктогены относятся к семейству p-элементов.

Некоторые атомные характеристики элементов VA группы приведены в табл. 4.1.

До завершения внешнего энергетического уровня атомов рассматриваемых элементов не хватает трех электронов, поэтому тенденция к их присоединению для элементов VA группы выражена слабее, чем для элементов рассмотренных ранее VIA и VIIA групп.

Наиболее отчетливо это видно из сопоставления значений относительных электроотрицательностей, которые для каждого эле-

N	7
14,0067	
Азот	
$2s^2 2p^3$	

P	15
30,9737	
Фосфор	
$3s^2 3p^3$	

As	33
74,9216	
Мышьяк	
$4s^2 4p^3$	

Sb	51
121,75	
Сурьма	
$5s^2 5p^3$	

Bi	83
208,9804	
Висмут	
$6s^2 6p^3$	

4.1. Общая характеристика элементов

VA группу образуют элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi со строением внешних энергетических подуровней ns^2np^3 , где n — номер периода для данного элемента.

Распределение электронов по атомным орбиталям для основного состояния атомов этих элементов следующее:



Элементы VA группы имеют групповое название — **пниктогены**, образованное от символов химических элементов фосфора P и азота N. Пниктогены относятся к семейству p-элементов.

Некоторые атомные характеристики элементов VA группы приведены в табл. 4.1.

До завершения внешнего энергетического уровня атомов рассматриваемых элементов не хватает трех электронов, поэтому тенденция к их присоединению для элементов VA группы выражена слабее, чем для элементов рассмотренных ранее VIA и VIIA групп.

Наиболее отчетливо это видно из сопоставления значений относительных электроотрицательностей, которые для каждого эле-

N	7
14,0067	
Азот	
$2s^2 2p^3$	

P	15
30,9737	
Фосфор	
$3s^2 3p^3$	

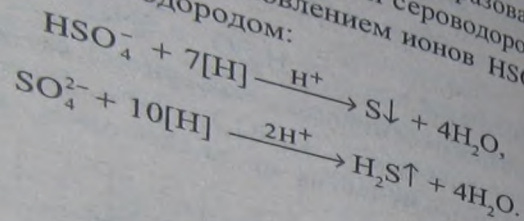
As	33
74,9216	
Мышьяк	
$4s^2 4p^3$	

Sb	51
121,75	
Сурьма	
$5s^2 5p^3$	

Bi	83
208,9804	
Висмут	
$6s^2 6p^3$	

20. Тот факт, что в разбавленных водных растворах серной кислоты роль окислителя выполняют ионы H^+ , не представляется неожиданным. Во-первых, концентрация ионов водорода в таких растворах по сравнению с ионами металлов и SO_4^{2-} наибольшая. Кроме того, взаимодействие с ионами H^+ протекает, без сомнения, кинетически более легко, чем с ионами HSO_4^- и SO_4^{2-} , имеющими тетраэдрическое строение.

21. В области средних концентраций содержание ионов H^+ и HSO_4^- сравнимо между собой. Образование в этом случае в качестве продуктов серы и сероводорода объясняется, по-видимому, восстановлением ионов HSO_4^- (а также SO_4^{2-}) атомарным водородом:



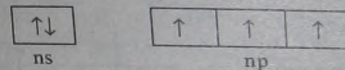
Глава 4

VA ГРУППА (ПОДГРУППА АЗОТА)

4.1. Общая характеристика элементов

VA группу образуют элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi со строением внешних энергетических подуровней ns^2np^3 , где n — номер периода для данного элемента.

Распределение электронов по атомным орбиталям для основного состояния атомов этих элементов следующее:



Элементы VA группы имеют групповое название — **пниктогены**, образованное от символов химических элементов фосфора P и азота N. Пниктогены относятся к семейству p-элементов.

Некоторые атомные характеристики элементов VA группы приведены в табл. 4.1.

До завершения внешнего энергетического уровня атомов рассматриваемых элементов не хватает трех электронов, поэтому тенденция к их присоединению для элементов VA группы выражена слабее, чем для элементов рассмотренных ранее VIA и VIIA групп.

Наиболее отчетливо это видно из сопоставления значений относительных электроотрицательностей, которые для каждого эле-

N	7
14,0067	
Азот	
$2s^2 2p^3$	

P	15
30,9737	
Фосфор	
$3s^2 3p^3$	

As	33
74,9216	
Мышьяк	
$4s^2 4p^3$	

Sb	51
121,75	
Сурьма	
$5s^2 5p^3$	

Bi	83
208,9804	
Висмут	
$6s^2 6p^3$	

мента пниктогена меньше, чем для расположенных в том же периоде элементов халькогенов и галогенов. Таким образом, неметаллический характер элементов пниктогенов выражен слабее, чем у халькогенов и галогенов.

Атомные характеристики пниктогенов

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Орбитальный радиус, нм	0,052	0,092	0,100	0,119	0,130
Первая энергия ионизации, кДж/моль	1405	1062	966	832	714
Сродство к электрону, кДж/моль	-20	71	95	83	85
Относительная электроотрицательность	3,07	2,10	2,20	1,82	1,67
Степени окисления в соединениях	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-3, +1, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

Несмотря на меньшую величину заряда ядра и больший радиус атома, значения энергий ионизации для элементов пниктогенов больше (а не меньше, как ожидалось), чем в случае халькогенов (см. табл. 4.1, 3.1). Это объясняется особой энергетической устойчивостью наполовину заполненного p -уровня в атомах пниктогенов. По этой же причине для элементов VA группы наблюдаются очень низкие значения энергий сродства к электрону, которые меньше не только по сравнению с халькогенами и галогенами, но и с элементами IVA группы. Например, для углерода энергия сродства к электрону составляет 123 кДж/моль, а для кремния — 178 кДж/моль (соответствующие значения для азота и фосфора).

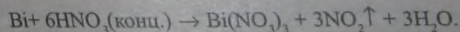
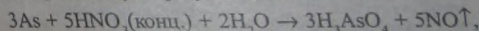
VA группа (подгруппа азота)

Значения орбитального радиуса и энергий ионизации для элементов VA группы изменяются закономерно и монотонно: с ростом атомного номера элемента радиус атома также увеличивается (причем в наибольшей степени при переходе от азота к фосфору), а энергия ионизации соответственно уменьшается. Это хорошо согласуется с общей тенденцией усиления металлических свойств элементов в главных подгруппах с возрастанием заряда ядра. Однако значения относительных электроотрицательностей для пниктогенов изменяются немонотонно: несколько возрастают при переходе от фосфора к мышьяку, а затем снова уменьшаются в ряду $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$. Это, конечно, не означает, что мышьяк — элемент с более выраженными металлическими свойствами по сравнению, например, с висмутом. Вывод об общем ослаблении неметаллических и усилении металлических свойств в ряду $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ следует из комплексного анализа их поведения в химических реакциях и свойств их соединений, например:

1) устойчивость солей и соленодобных соединений элементов VA группы в степени окисления +3 от мышьяка к висмуту возрастает: для $As(III)$ такие соединения в свободном состоянии не выделены, в случае сурьмы подобных веществ сравнительно мало ($Sb_2(SO_4)_3$, $Sb(NO_3)_3$), тогда как для висмута соли $Bi(III)$ — типичные соединения;

2) в ряду $As \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ устойчивость водородных соединений уменьшается;

3) мышьяк, как и неметаллы, растворяется в азотной кислоте с образованием кислоты, тогда как висмут, подобно типичному металлу, образует соль:



Таким образом, совокупность физических и химических свойств позволяет отнести азот, фосфор и мышьяк к неметаллическим, а сурьму и висмут — к металлическим элементам. В ряду стандартных электродных потенциалов сурьма и висмут расположены за водородом.

Азот — самый электроотрицательный элемент в ряду элементов и уступает в этом отношении только фтору и кислороду. Ионного типа азот образует в нитридах активные соединения (Ca_3N_2 , Li_3N), в большинстве других его соединений связи наиболее характерны и для остальных элементов. При переходе от мышьяка к висмуту степень полярности химических связей в соединениях с галогенами, кислородом и водородом равномерно нарастает (это свидетельствует об усилении металлических свойств элементов), что особенно хорошо проявляется для соединений Э (III): AsCl_3 — легкоплавкое, SbCl_3 — легкоплавкое, но уже твердое вещество, BiCl_3 — типичная тугоплавкая соль. Однако даже в таких соединениях, как $\text{Bi}(\text{Cl})\text{O}$ (оксид-хлорид Bi (III)), связи не ионные, а ковалентные полярные.

Принимая три недостающих до завершения внешнего энергетического уровня электрона, элементы VA группы проявляют степень окисления -3 ; с другой стороны, отдавая пять валентных электронов, они проявляют степень окисления $+5$. Возможны также и промежуточные значения степени окисления (см. табл. 4.1).

Примеры формул соединений с наиболее характерными значениями степеней окисления элементов пниктогена приведены в табл. 4.2.

Формулы веществ элементов VA группы с их характерными степенями окисления

Степень окисления элемента пниктогена	Формула соединений
-3	NH_3 , Mg_3N_2 , Ca_3P_2 , AlAs , AlSb , AlBi
$+3$	NF_3 , N_2O_3 , P_2O_3 , P_2S_3 , As_2S_3 , Sb_2O_3 , Bi_2S_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Bi_2O_3 , KNO_2
$+5$	HNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, P_2O_5 , PCl_5 , H_3AsO_4 , HSbO_3 , As_2S_5 , SbCl_5 , BiF_3

VA группа (подгруппа азота)

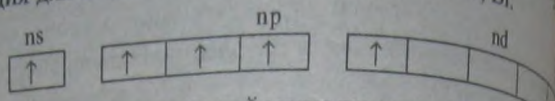
Возрастание металлических свойств элементов в ряду азот — висмут отражается и на их способности проявлять те или иные степени окисления в соединениях: если для азота характерен широкий набор значений степеней окисления от -3 до $+5$, то с усилением металлических свойств преобладают положительные степени окисления. Например, для сурьмы и висмута в соединениях наиболее характерна степень окисления $+3$, тогда как соединения этих элементов со степенью окисления -3 неустойчивы. Иными словами, в случае сурьмы и висмута в образовании химических связей в основном вовлекаются три электрона на пр энергетическом подуровне. Связано это с тем, что с возрастанием атомного номера элемента возрастает также и относительная разность энергий ns- и пр-подуровней, и вовлечение ns-электронов в образование химических связей становится энергетически невыгодным (подобный эффект отражается также и на стабилизации низких степеней окисления тяжелых элементов IVA группы).

С различием в устойчивости производных в степенях окисления $+3$ и $+5$ связаны и закономерности изменения окислительно-восстановительных свойств соединений. Так, в ряду соединений $\text{As}(\text{III}) \rightarrow \text{Sb}(\text{III}) \rightarrow \text{Bi}(\text{III})$ устойчивость возрастает, соответственно уменьшаются и окислительные свойства. В ряду $\text{As}(\text{V}) \rightarrow \text{Sb}(\text{V}) \rightarrow \text{Bi}(\text{V})$ устойчивость соединений падает, а окислительная способность резко возрастает. Соединения Bi (V) — сильнейшие окислители.

Различны и валентные возможности элементов VA группы: для азота, как элемента второго периода, максимальная валентность равна четырем (при этом три ковалентные связи образуются за счет неспаренных электронов по обменному механизму и одна связь — по донорно-акцепторному механизму с участием неподеленной пары электронов). Вовлекая в образование связей только 1, 2 или 3 неспаренных электрона, азот также может проявлять валентности один, два и три. За счет распаривания спаренных ns-электронов внешнего энергетического уровня на вакантные d-орбитали остальные элементы VA группы повышают валентность до пяти:



На следующей схеме приведена электронная конфигурация для валентности пяти в случае P, As, Sb, Bi.



В образовании связей могут принимать участие и вакантные nd -орбитали атомов элементов P, As, Sb, Bi; в этом случае проявляются валентности, превышающие номер группы. Например, в составе комплексных гексафторидов $K_2K_2F_{12}$ валентность указанных элементов равна шести.

4.2. Общая характеристика простых веществ

Некоторые физико-химические свойства простых веществ элементов VA группы приведены в табл. 4.3. Отметим, что для фосфора, мышьяка и сурьмы известны аллотропные модификации; в табл. 4.3 приведены данные для всех модификаций фосфора, а в случае сурьмы и висмута — только для наиболее устойчивых в стандартных условиях.

Из анализа табл. 4.3 следует, что при обычных условиях только азот находится в газообразном агрегатном состоянии с составом молекул N_2 .

Все остальные простые вещества — кристаллические. Для фосфора, мышьяка и сурьмы известны аллотропные модификации как молекулярного (состав молекул Δ_4), так и атомного (атомного) строения. При обычных условиях для мышьяка, сурьмы и висмута более устойчивы аллотропные модификации атомного строения.

Такой характер изменения свойств простых веществ, образованных элементами VA группы, объясняется особенностями строения их атомов.

Табл. 4.3
Основные физико-химические свойства простых веществ элементов VA группы (подгруппа азота)

Элемент	N	P	As	Sb	Bi
Аллотропные формы	Азот	1. Белый фосфор 2. Красный фосфор 3. Черный фосфор	Металлический или серый мышьяк	Серая сурьма	Висмут
Агрегатное состояние, цвет в обычных условиях	Бесцветный газ	Все кристаллические вещества	Металлоподобное кристаллическое вещество серого цвета	Металлоподобное кристаллическое вещество серебристо-белого цвета	Серебристо-белый, мягкий
Кристаллическая решетка (обычные условия)	—	1. Молекулярная 2, 3. Атомная	—	Атомная	—
Состав молекул или атомных ассоциатов	N_2	1: P_4 2, 3: P_{∞}	As_{∞}	Sb_{∞}	Bi_{∞}
Плотность ρ , г/см ³ , 293 K	0,00125	1. 1,82 2. 2,20 3. 2,69	5,78	6,691	9,747
$t_{пл}$, °C	-209,71	1. 44,3 2. 410 (под давлением)	817 (под давлением)	631	272
$t_{отм}$, °C	-196	1. 280	616, сублимируется	1635	1560
Удельное электрическое сопротивление ρ , мкОм·м	—	$2 \cdot 10^{13}$ — $2 \cdot 10^{18}$	0,35	0,39	1,20

Наличие в атомах пниктогенов трех неспаренных электронов позволяет им при образовании простых веществ достигать восьмизлектронной внешней оболочки различными способами, формируя двухатомные E_2 - и трехатомные E_3 -молекулы, а также полимерные структуры атомного типа E_∞ . В двухатомных молекулах атомы соединены между собой одной σ - и двумя π -связями, в трехатомных молекулах и полимерных структурах — только тремя σ -связями (рис. 4.1).

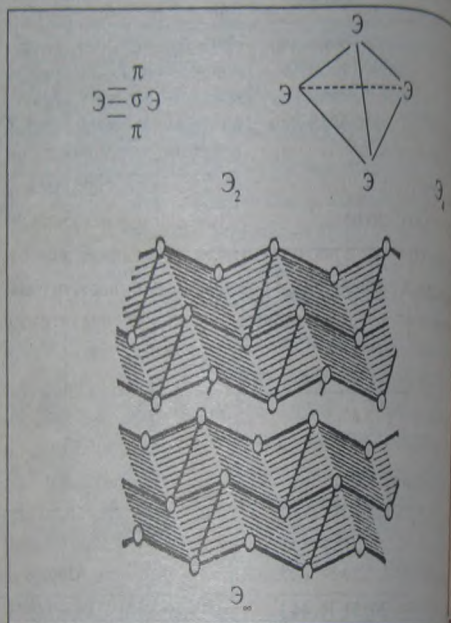


Рис. 4.1. Способы соединения атомов элементов VA группы при образовании простых веществ

Устойчивость той или иной структуры определяется, таким образом, относительной прочностью σ - и π -связей. Известно, что для азота энергия π - σ -связи больше, чем σ -связи, поэтому для простого вещества азота единственно устойчивой молекулярной формой существования с составом молекул N_2 , в которых сохраняются как σ -, так и π -связи. Межмолекулярное

взаимодействие между молекулами N_2 слабое, поэтому N_2 — простое вещество азот, во-первых, при обычных условиях находится в газообразном агрегатном состоянии, во-вторых, имеет низкие значения плотности, температур плавления и кипения. При переходе к элементам третьего и более высоких периодов энергия π -связи по сравнению с таковой для σ -связи все более уменьшается, что можно объяснить возрастанием радиусов атомов: в результате атомы не могут приблизиться друг к другу на достаточно близкое расстояние, необходимое для перекрывания p -орбиталей с образованием π -связи. По данной причине простые вещества фосфор, мышьяк и сурьма образуют аллотропные модификации как молекулярного строения (но с составом молекул E_4), так и более устойчивые при обычных условиях полимерные слоистые структуры E_∞ . Во всех случаях атомы связаны между собой только σ -связями. Образование полимерных кристаллических структур с прочными межатомными связями сопровождается закономерным повышением температур плавления и кипения, плотностей простых веществ при переходе от азота к фосфору, мышьяку, сурьме и висмуту.

По совокупности физических и химических свойств элементы и простые вещества сурьму и висмут относят к металлам, а остальные элементы — к неметаллам. Отметим, что по ряду физических свойств мышьяк подобен металлам. Так, все три простых вещества — мышьяк, сурьма, висмут — обладают некоторой теплопроводностью и электрической проводимостью (хотя и гораздо меньшей, чем, например, медь), имеют металлический блеск. Однако все три простых вещества, подобно неметаллам, хрупки, легко растираются в порошок.

Усиление металлического характера простых веществ в ряду фосфор \rightarrow мышьяк \rightarrow сурьма \rightarrow висмут проявляется в том, что в этом же порядке устойчивость неметаллических форм в целом уменьшается, а металлических — возрастает. Для висмута, например, вообще нет неметаллической модификации. При переходе от мышьяка к висмуту расстояния между атомами внутри слоя (см. рис. 4.1) и между слоями посте-

ленно сближаются, т. е. наблюдается закономерный переход от структур, типичных для металлов. Параллельно с этим увеличиваются значения плотностей простых веществ.

4.3. Водородные соединения элементов VA группы

За исключением висмута, все элементы VA группы образуют водородные соединения состава ЭН_3 , некоторые из которых имеют следующие характеристики, приведенные в табл. 4.4.

Отчетливо видно, как по мере роста радиуса атома Э увеличивается длина связи Н—Э , а ее средняя энергия соответственно уменьшается. Следовательно, термическая устойчивость водородных соединений при переходе от аммиака к стибину уменьшается, а их восстановительные свойства возрастают. На это также указывают данные по энтальпиям образования водородных соединений: при переходе от аммиака к стибину энтальпии образования монотонно возрастают, для фосфина, арсина и стибина $\Delta H_{\text{обр}} > 0$, т. е. эти соединения эндотермичны, а следовательно, термически неустойчивы.

Температуры кипения и плавления водородных соединений меняются зигзагообразно: например, наиболее высокие $t_{\text{пл}}$ для аммиака, наиболее низкая — для фосфина. Аммиак также выпадает из общего ряда по значениям температур кипения. Как и в случае фтороводорода и воды, данные аммиака обусловлены образованием между молекулами в жидком и жидком аммиаке водородных связей.

Все молекулы водородных соединений имеют форму пирамиды, в вершине которой находится атом пниктогена, а величина валентного угла НЭН при переходе от аммиака к стибину уменьшается. Как и в случае водородных соединений пниктогенов, в рамках теории валентных связей данная закономерность объясняется падением роли sp^3 -гибридизации атомных орбиталей пниктогена с возрастанием его атомного номера. Согласно этой точке зрения, в образовании связей в молекулах стибина участвуют уже три негибридные $5p$ -орбитали атома сурьмы, расположенные, как известно, под углом 90° .

Таблица 4.4

Некоторые характеристики водородных соединений элементов VA группы

Водородное соединение	NH_3 , аммиак	PH_3 , фосфин	AsH_3 , арсин	SbH_3 , стибин
Валентный угол НЭН , град	107	94	92	91
Длина связи Э—Н , нм	0,101	0,142	0,152	0,179
Дипольный момент молекулы, Кл·м	$0,5 \cdot 10^{-29}$	$0,19 \cdot 10^{-29}$	$0,07 \cdot 10^{-29}$	$0,04 \cdot 10^{-29}$
Стандартная энтальпия образования, кДж/моль	-46,2	+5	+66,4	+145,1
Средняя энергия связи Э—Н , кДж/моль	380	323	282	256
$t_{\text{пл}}/t_{\text{кип}}$, $^\circ\text{C}$	-78/(-33)	-134/(-87)	-117/(-63)	-94/(-18)

Ранее отмечалось, что водные растворы водородных соединений элементов VIA и VIIA групп являются кислотами. Однако водный раствор аммиака проявляет свойства основания; также основными свойствами (хотя и очень слабыми) обладает фосфин. Это можно объяснить тем, что связь N—H в молекуле аммиака более прочная, чем связь H—O в воде (подробнее этот вопрос рассматривается в § 4.12).

При обычных условиях все водородные соединения пниктогенов — газы с резким неприятным запахом; они ядовиты, за исключением аммиака, малорастворимы в воде.

4.4. Оксиды и гидроксиды элементов VA группы

Интересно проследить за изменением кислотно-основных свойств оксидов и гидроксидов элементов VA группы. Если

все оксиды элементов VIA и VIIA групп в характерных степенях окисления кислотные, то в случае оксидов элементов VA группы, металличность которых выражена сильнее, являются амфотерные и даже основные оксиды. Кислотные свойства оксидов и гидроксидов элементов VA группы в степенях окисления +3 и +5 приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5
Кислотно-основный характер некоторых оксидов и гидроксидов элементов подгруппы азота

Оксиды	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика	Оксиды	Свойства	Формула гидроксида и его характеристика
$\text{Э}_2\text{O}_3$			$\text{Э}_2\text{O}_5$		
N_2O_3	Кислотный	HNO_2 , кислота средней силы	N_2O_5	Кислотный	HNO_3 , сильная кислота
P_2O_3	Кислотный	H_3PO_3 , слабая кислота	P_2O_5	Кислотный	H_3PO_4 , кислота средней силы
As_2O_3	Амфотер, преобладают кислотные свойства	H_3AsO_3 , амфотер, преобладают кислотные свойства	As_2O_5	Кислотный	H_3AsO_4 , слабая ортофосфорная кислота
Sb_2O_3	Амфотер, преобладают основные свойства	Неопределенный состав $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Sb_2O_5	Кислотный	Неопределенный состав $x\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
Bi_2O_3	Основной	$\text{Bi}(\text{OH})_3$, слабое основание	Bi_2O_5	Кислотный	Гидроксид не выделяется в свободном состоянии

Анализ табл. 4.5 позволяет сделать следующие выводы:

а) для одного и того же элемента более кислотными свойствами обладает оксид, в котором степень окисления элемента выше. Например, оксиду N_2O_3 соответствует азотистая кислота

VA группа (подгруппа азота)

лота средней силы, а оксиду N_2O_5 — сильная азотная кислота; As_2O_3 амфотерен, тогда как оксид As_2O_5 кислотный;

б) по мере возрастания атомного номера элемента для оксидов обоих типов наблюдается общая тенденция падения кислотных свойств; особенно отчетливо это видно на примере оксидов состава $\text{Э}_2\text{O}_3$: если оксид N_2O_3 кислотный, то оксид As_2O_3 уже амфотерен, а оксид Bi_2O_3 — чисто основной.

Отметим, что описанное изменение свойств оксидов и гидроксидов в зависимости от положения элемента в периодической системе и его степени окисления является общей закономерностью для всех элементов и вытекает из периодичности изменения свойств простых и сложных веществ.

4.5. Азот

4.5.1. Общие сведения об элементе.

Нахождение в природе

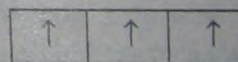
N	7
	14,0067
Азот	
$2s^2 2p^3$	

Элемент азот — химический символ N, атомный номер 7, относительная атомная масса $A_r(\text{N}) = 14,00674$ (в химических расчетах обычно округляют до 14). Электронная конфигурация атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^3$, по валентным орбиталям электро-

ны распределяются следующим образом:

2s

2p

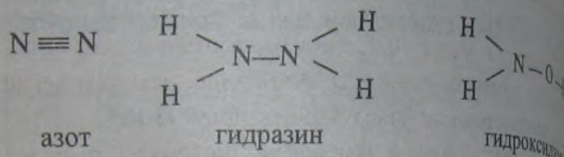


В природе элемент азот представлен двумя стабильными изотопами $^{14}_7\text{N}$ и $^{15}_7\text{N}$, из которых подавляющее число атомов (массовая доля 99,635%) приходится на более легкий нуклид.

По величине относительной электроотрицательности азот уступает только фтору и кислороду, поэтому для него в соединениях характерна степень окисления, равная -3. Такие соединения называются **нитридами**. В соединениях с кислородом и фтором азот проявляет положительные степени

окисления, из которых наиболее характерны +3 и +4 (табл. 4.2). Кроме того, азот образует довольно много соединений с промежуточными между -3 и +5 значениями степеней окисления: NH_2OH (гидроксиламин), N_2H_4 (гидразин), $\text{HN}_3^{-1/3}$, N_2O , NO , NO_2 .

Как уже отмечалось, высшая валентность атома азота в соединениях не превышает четырех; примерами соединений трехвалентного азота могут служить молекулярный гидразин N_2H_4 и гидроксиламин NH_2OH :



Валентность, равную четырем, азот проявляет в ионе аммония NH_4^+ , в солях тетраалкиламмония ($(\text{C}_4\text{H}_9\text{N})\text{Cl}$), в соединении аммиака с трифторидом бора $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$. В последнем веществе азот формирует три ковалентные связи с атомами бора по обменному механизму, а за счет неподеленной пары электронов на атоме азота и вакантной орбитали на атоме бора — ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму.

Массовая доля азота в земной коре составляет 0,0077% (16-е место среди всех элементов и 8-е среди неметаллов). По химической распространенности, т. е. по числу соединений, азот занимает 17-е место среди всех элементов и 9-е среди неметаллов. Подавляющая часть азота в природе находится в свободном состоянии (в молекулярной форме N_2), в воздухе объемная доля азота составляет примерно 78%. В связанном состоянии азот образует нитраты; это чилийская селитра NaNO_3 , индийская селитра KNO_3 , норвежская селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Азот в виде различных соединений входит в состав нефти (до 1,5% массовых долей), каменных углей (до 2,5% массовых долей).

Азот — жизненно важный элемент, основа белковых веществ и нуклеиновых кислот. Непосредственно из воздуха

азот, однако, усваивают лишь некоторые бактерии, большинство же организмов, в том числе и человек, — только в виде соединений.

Азот обнаружен в газовых туманностях, солнечной атмосфере, на планетах Уран и Нептун.

4.5.2. Физические свойства азота, его получение и применение

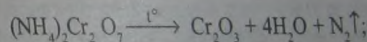
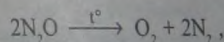
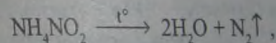
При обычных условиях азот — бесцветный газ без запаха и вкуса. Поскольку молекула N_2 неполярна, азот имеет очень низкие температуры плавления (-210°C) и кипения (-196°C), плохо растворим в воде ($\approx 0,023$ объема азота в одном объеме воды при обычных условиях). Азот лишь немного легче воздуха, плотность азота равна 1,25 г/л при 293 К.

Азот инертен, однако в атмосфере чистого азота человек и животные быстро погибают, и происходит это из-за отсутствия кислорода.

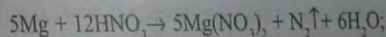
В промышленности азот получают ректификационной перегонкой жидкого воздуха (см. гл. 3).

В лабораторных условиях небольшие количества азота можно получить:

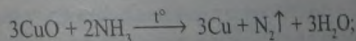
а) термическим разложением неустойчивых соединений азота:

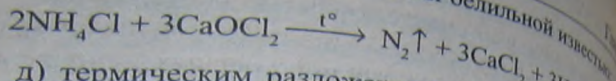


б) взаимодействием некоторых металлов с азотной кислотой:

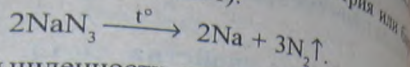


в) окислением аммиака оксидом меди (II):





д) термическим разложением азидов натрия или калия (так получают очень чистый азот):



Азот в промышленности используется в основном для синтеза аммиака. Кроме того, ввиду своей химической инертности азот применяется для заполнения электрических лампочек, создания инертной атмосферы при промышленных лабораторном проведении реакций. В химических и физических лабораториях жидкий азот используется для создания низких температур (-196°C).

Насыщение поверхности стали азотом (азотирование) используют для повышения ее твердости, коррозионной стойкости, теплостойкости. Обработанная азотом сталь выдерживает нагревание до 500°C без потери твердости.

4.5.3. Химические свойства азота

Особенности химических свойств азота определяются следующими факторами:

1) чрезвычайно высокой прочностью тройной связи $\text{N}\equiv\text{N}$ в молекуле азота ($E(\text{N}\equiv\text{N}) \approx 940 \text{ кДж/моль}$). Даже при температуре $\approx 3300^\circ\text{C}$ только одна из тысячи молекул азота распадается на атомы;

2) данные по энергиям ионизации молекул показывают, что в молекуле азота очень высока энергия разрыва первой связи ($\approx 523 \text{ кДж/моль}$). В случае тройной связи для углерода энергия разрыва первой из них как раз меньшая;

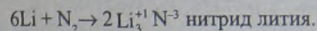
3) для молекулы азота энергия π -связей больше, чем σ -связей. Поэтому азот не проявляет склонности к образованию цепей —N—N— , которые так характерны для углерода;

4) азот — плохой лиганд при комплексообразовании, что объясняется высокой электроотрицательностью азота в со-

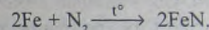
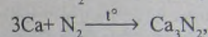
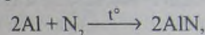
единении с малой длиной связи азот — азот ($0,1094 \text{ нм}$), а также отсутствием в его атоме вакантных орбиталей*.

Совокупность приведенных свойств обуславливает крайнюю пассивность азота при обычных условиях. Азот не реагирует ни с кислотами, ни со щелочами, не горит и не поддерживает горения других веществ; напротив, сам азот в молекулярном виде является конечным продуктом окисления многих азотсодержащих веществ.

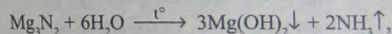
Литий — единственное простое вещество, с которым азот реагирует при комнатной температуре:



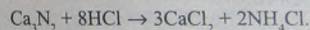
При нагревании азот образует нитриды и с рядом других металлов, например:



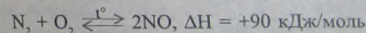
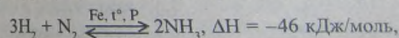
При взаимодействии с водой нитриды металлов разлагаются с выделением аммиака:



а в реакциях нитридов с кислотами образуются соли аммония:



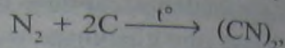
С водородом азот реагирует только в присутствии катализатора (железо с добавками активаторов — оксиды K, Al и др.); реакция с кислородом протекает при очень высокой температуре ($\approx 3000\text{--}4000^\circ\text{C}$), обратима и эндотермична:



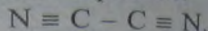
(последняя реакция частично протекает в атмосфере во время грозных разрядов).

* Отметим, что поиски соединений, способных связывать азот в комплексы, интенсивно проводятся в связи с общей проблемой фиксации атмосферного азота.

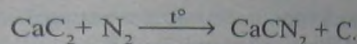
Если чистый азот пропустить над раскаленным углеродом (практически чистый углерод), то образуется газ динитрид азота:



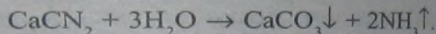
молекулы которого имеют строение:



При взаимодействии азота с карбидом кальция CaC_2 образуют цианамид кальция CaCN_2 :



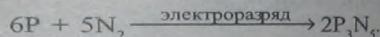
Цианамид кальция разлагается водой с выделением аммиака (один из промышленных способов получения аммиака):



Из галогенов с заметным выходом азот реагирует только с фтором:



с фосфором в условиях электролиза частично образуется нитрид фосфора:



4.6. Аммиак

4.6.1. Строение молекулы и физические свойства

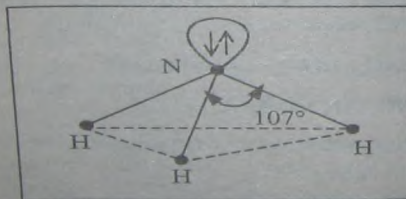


Рис. 4.2. Строение молекулы аммиака

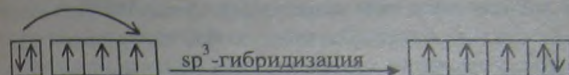
Азот с водородом образует несколько соединений, важнейшим из которых является аммиак NH_3 .

Экспериментально показано, что молекула аммиака имеет форму тригональной пирамиды, т. е. на связи $\text{N}-\text{H}$ равны 0,101 нм, а валентный угол $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ составляет 107°

VA группа (подгруппа азота)

(рис. 4.2). Подобно молекуле воды, молекула аммиака отличается высоким дипольным моментом ($0,5 \cdot 10^{-29}$ Кл·м), т. е. полярна.

В рамках метода валентных связей строение молекулы аммиака можно объяснить sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей азота:



Форма гибридных орбиталей и их взаимное расположение такие же, как и для кислорода в случае воды. Разница состоит в следующем:

1) атомы азота на гибридных орбиталях содержат три неспаренных электрона и одну неподеленную пару электронов. При образовании молекулы NH_3 неподеленная пара электронов занимает вершину пирамиды (см. рис. 4.2), а три гибридные орбитали образуют три σ -связи с атомами азота. Сразу же подчеркнем, что наличие на атоме азота в аммиаке неподеленной пары электронов во многом обуславливает его химические свойства. Часто неподеленную пару электронов в молекуле аммиака изображают двумя точками: $:\text{NH}_3$ или $\text{H}_3\text{N}:$;

2) значение валентного угла для аммиака ближе к тетраэдрическому ($109^\circ 28'$), чем в случае воды. Это можно объяснить меньшим электростатическим расталкиванием между электронами связей $\text{N}-\text{H}$ и одной неподеленной парой электронов на атоме азота (для молекулы воды, содержащей две неподеленные пары электронов, межэлектронное расталкивание сильнее).

Высокая полярность молекулы NH_3 объясняется суммированием дипольных моментов отдельных связей $\text{N}-\text{H}$ и дипольного момента неподеленной пары электронов (рис. 4.3).

Валентность атома азота в молекуле аммиака равна трем, а степень окисления составляет -3 .

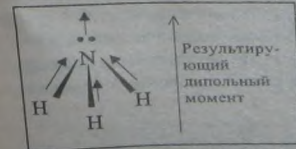


Рис. 4.3. Направление дипольных моментов в молекуле аммиака

В обычных условиях аммиак — бесцветный газ, возмущающий воздух, с резким характерным запахом. При больших количествах аммиака повышается функциональная активность отдельных структур головного мозга, что используется для приведения человека в сознание при обмороке.

В жидком состоянии молекулы аммиака благодаря высокой полярности связей образуют между собой водородные связи. Эти же связи возникают между молекулами воды и аммиака при растворении последнего в воде (рис. 4.4). Поэтому аммиак в отличие от азота легко переходит в жидкое состояние ($t_{\text{кип}} = -33^\circ\text{C}$), он хорошо растворяется в воде (700 объемов в одном объеме воды при 20°C). Аммиак — один из наиболее легко сжижаемых газов и «рекордсмен» среди них по растворимости в воде.

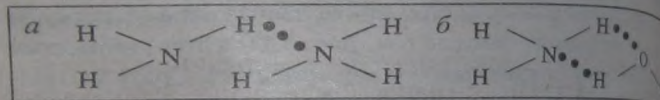


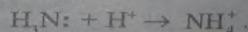
Рис. 4.4. Схема водородных связей между молекулами аммиака (а) и между молекулами аммиака и воды (б)

Разбавленный раствор аммиака в воде ($w \approx 3-10\%$) часто называют **нашатырным спиртом**, более концентрированный ($w(\text{NH}_3) \approx 18-25\%$) — **аммиачной водой**.

4.6.2. Химические свойства аммиака

В химическом отношении аммиак весьма реакционноспособное вещество. Реакции, присущие аммиаку, можно разбить на три группы:

1. Реакции присоединения с участием неподеленной пары электронов атома азота. К этому типу относятся реакции присоединения протона H^+ молекулой аммиака с образованием катиона аммония:



Являясь акцептором протона (донором электронов), аммиак в этих реакциях выступает в роли основания.

За счет неподеленной пары электронов аммиак является хорошим лигандом и вступает в многочисленные реакции комплексообразования.

2. Поскольку степень окисления азота в молекуле аммиака низшая, аммиак обладает явно выраженными восстановительными свойствами, превращаясь при окислении в азот или его оксиды (главным образом, NO).

3. Водород в аммиаке поляризован положительно (рис. 4.5) и проявляет частичные кислотные свойства, в частности может замещаться на атомы активных металлов с сохранением степени окисления атома азота.

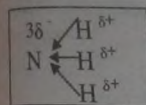
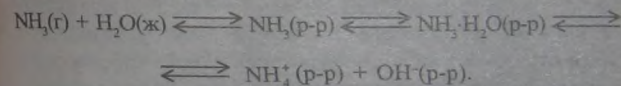


Рис. 4.5. Направление смещения электронной плотности в молекуле NH_3

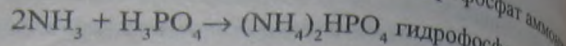
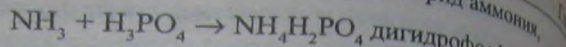
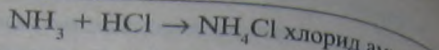
Рассмотрим реакции первой группы — **реакции присоединения с участием аммиака**. Растворение аммиака в воде сопровождается химическим взаимодействием компонентов. Весь цикл взаимодействий в системе газообразный аммиак — вода описывается схемой*:



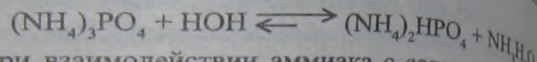
Данное равновесие при обычных условиях сильно смещено влево (при комнатной температуре только 0,4% аммиака переходит в ионы NH_4^+ и OH^-), поэтому водный раствор аммиака — слабое основание и всегда сильно пахнет аммиаком (при кипячении можно полностью удалить аммиак из раствора).

Особенно легко аммиак забирает протон от молекул кислот, при этом образуются средние или кислые (в зависимости от основности кислоты) соли аммония:

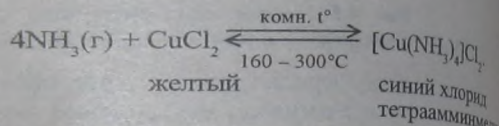
* Следует обратить внимание на тот факт, что в данной схеме отсутствуют частицы NH_4OH . Дело в том, что молекулы состава NH_4OH ни в водном растворе, ни в свободном состоянии не существуют. Поэтому формулу гидроксида аммония NH_4OH правильнее записывать в виде гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (как это и принято в настоящей книге).



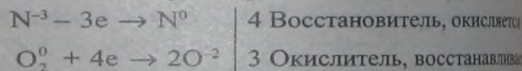
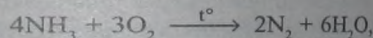
Отметим, что получить фосфат аммония ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) взаимодействием аммиака с раствором ортофосфорной кислоты нельзя, так как эта соль подвергается практически полному гидролизу с образованием кислой соли:



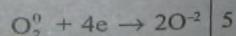
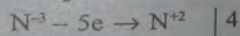
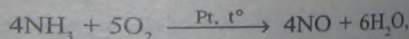
При взаимодействии аммиака с солями металлов (особенно принадлежащих к d-семейству) получают различные комплексные соединения (аммиакаты):



Реакции, в которых аммиак играет роль восстановителя, входят во вторую группу. Реакции этого типа очень многообразны. Важнейшие из них относятся к взаимодействию аммиака с кислородом. Аммиак не сгорает на воздухе (в отличие от своих производных — аминов), однако в чистом кислороде аммиак при нагревании горит с преимущественным образованием азота:

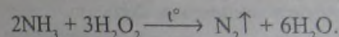
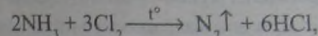
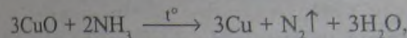


В присутствии катализатора (платины) преимущественно образуется оксид азота (II):

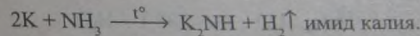
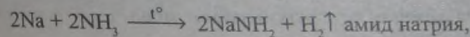
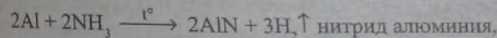


Данная реакция в качестве первой стадии лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты — контактным окислением аммиака.

Приведем несколько других уравнений реакций подобного типа:

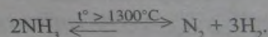


Третью группу составляют реакции замещения атома водорода в аммиаке с сохранением степени окисления атома азота. Для аммиака реакции этого типа менее характерны, чем реакции присоединения и окисления. Однако при высоких температурах взаимодействие с активными металлами (щелочными, щелочноземельными, алюминием, магнием) позволяет заместить в аммиаке на металлы один, два или все три атома водорода:

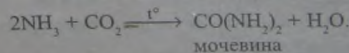


Отметим, что в этих реакциях аммиак выступает в роли окислителя.

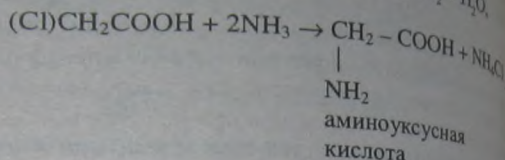
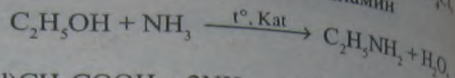
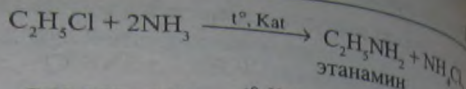
Другие реакции с участием аммиака. При нагревании до температур выше 1300°C аммиак разлагается на простые вещества:



Взаимодействием аммиака и углекислого газа получают ценное азотсодержащее удобрение, мочевины:

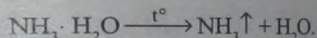


В органической химии аммиак используют для введения в молекулу аминогруппы ($-\text{NH}_2$) с целью получения аминов, аминокислот:



4.6.3. Гидрат аммиака NH₃ · H₂O

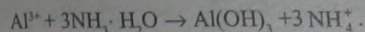
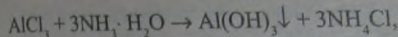
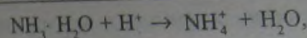
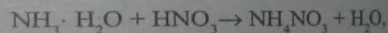
Гидрат аммиака NH₃ · H₂O (иногда неправильно называемый гидроксидом аммония) является межмолекулярным соединением, в котором молекулы NH₃ и H₂O соединены между собой слабой водородной связью. При кипячении раствора гидрат аммиака полностью разлагается:



Гидрат аммиака можно выделить при охлаждении водных растворов аммиака. Кристаллическая решетка выделенного таким образом гидрата аммиака молекулярного типа, узлах находятся связанные водородной связью молекулы аммиака и воды NH₃ ... H₂O.

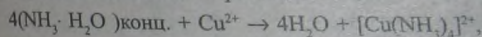
В водном растворе гидрат аммиака проявляет слабые основные свойства $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, которые, однако, выражены гораздо сильнее, чем у таких слабых нестеснимых в воде оснований, как Cu(OH)₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ и т. д. Водные растворы аммиака в отличие от указанных оснований имеют выраженную щелочную среду, изменяющую окраску индикаторов.

Гидрат аммиака вступает в реакции обмена с кислотами и солями:

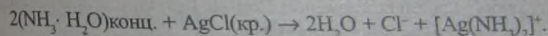


Поскольку гидрат аммиака — слабое основание, водный раствор аммиака удобно использовать для осаждения амфотерных гидроксидов, так как исключается возможность растворения амфотерного гидроксида при избытке ионов OH⁻ (если с этой целью используется щелочь, ее нужно брать строго определенное количество во избежание растворения амфотерного гидроксида).

Подобно аммиаку, гидрат аммиака вступает в многочисленные реакции комплексобразования:

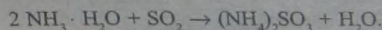
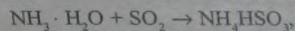
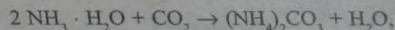
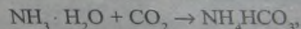


катион
тетраамминмеди (II)

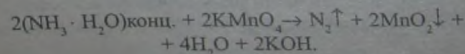
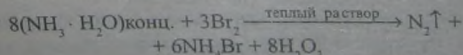


катион диа-
ммин серебра (I)

Пропуская через водный раствор гидрата аммиака углекислый или сернистый газ, можно получить средние или кислые соли угольной и сернистой кислот:



В концентрированных растворах за счет иона N³⁻ гидрат аммиака проявляет восстановительные свойства:



4.6.4. Получение аммиака и его применение

Как уже отмечалось, непосредственно из воздуха кулярный азот усваивают лишь некоторые растения

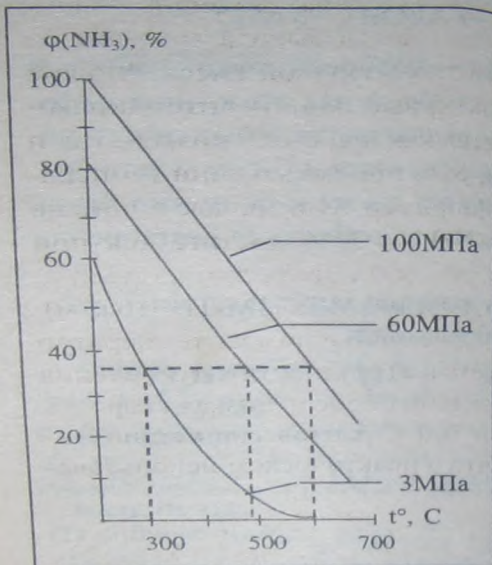
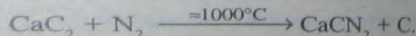
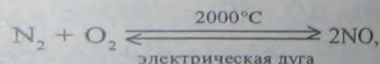
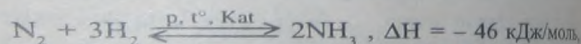


Рис. 4.6. Зависимость выхода аммиака в объемных долях ф от температуры и давления



Наибольшее распространение получил способ, основанный на переводе азота в аммиак, который затем используется в производстве различных удобрений. Рассмотрим химико-технологические особенности этого метода подробнее.

Приведенное уравнение реакции синтеза аммиака показывает, что смещению равновесия вправо, т. е. в сторону увеличения выхода аммиака, способствуют повышение давления и понижение температуры. Наглядно это видно из рис. 4.6, на котором показана зависимость выхода аммиака от давления и температуры в азотоводородной смеси. Можно убедиться (см. рис. 4.6, пунктирные линии), что одинаковый выход аммиака достигается как при более низких, так и более высоких температурах, если при повышении температуры повышать и давление. Например, пунктирные линии на рис. 4.6 показывают, что φ(NH₃) ≈ 35% достигается при температурах порядка 300 °C, 500 и 600 °C, если соответственно использовать давление 3 МПа, 60 и 100 МПа (1 МПа = 10 атм). Однако применению высоких давлений и низких температур препятствуют два обстоятельства: а) трудности изготовления аппаратуры для высоких давлений; б) очень низкая скорость реакции, например даже при 700 °C равновесие устанавливается настолько медленно, что о практическом использовании низких температур не может быть речи.

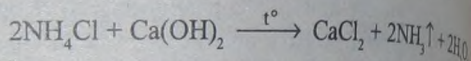
С другой стороны, применению высоких температур и низких давлений препятствует термическая неустойчивость аммиака. Таким образом, проблема состоит в выборе условий, которые одновременно обеспечивали бы и высокую скорость реакции, и высокие выходы аммиака. Выход из данной ситуации был найден подбором соответствующего катализатора, который позволил увеличить скорость реакции (т. е. достичь скорейшего наступления равновесия) при сравнительно невысоких температурах. Всего в процессе поиска катализатора для синтеза аммиака было перепробовано около 20 000 веществ. Наиболее хорошо действующим и относительно дешевым оказалось металлическое железо с добавками Al₂O₃, K₂O и некоторых других оксидов. В присутствии этого катализатора процесс идет при температуре 400—600 °C и давлении 30—100 МПа.

Не прореагировавшую смесь азота и водорода (≈ 70—80% от первоначального объема) снова возвращают в колонну синтеза. Такой технологический процесс, в котором не

прореагировавшие вещества отделяются от смеси, снова возвращаются в реактор, называется **циркуляционным**. Применение циркуляции позволяет снизить давление до 15 МПа. Выход аммиака при этом 20—30%.

Интересно, что при очень высоких давлениях (до 100 МПа и выше) синтез аммиака из простых веществ с достаточным выходом идет и без катализатора. Например, при $5 \cdot 10^5$ кПа выход аммиака составляет 97%. Широкое промышленное применение этого метода сдерживается техническими трудностями изготовления аппаратуры для таких высоких давлений.

В лабораторных условиях аммиак получают взаимодействием растворов щелочей с солями аммония; чаще всего этих целей используют хлорид аммония NH_4Cl (техническое название — нашатырь) и дешевый гидроксид Ca :



Большая часть аммиака идет для производства азотной кислоты и азотсодержащих удобрений: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , карбамида (мочевины) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Кроме того, аммиак (или его водные растворы) используют в медицине, в быту (для выведения пятен) и в смеси с этиловым спиртом или диэтиловым эфиром в химических лабораториях в качестве слабого основного растворителя. В холодильных установках — при испарении аммиака поглощается большое количество теплоты и окружающее пространство сильно охлаждается.

4.7. Соли аммония

Солями аммония называются сложные вещества, состоящие из катиона аммония и аниона. Строение иона аммония показано на рис. 4.7.

Ион аммония NH_4^+ имеет форму правильного тетраэдра, в центре которого расположен атом азота, а все вершины тетраэдра — атомами водорода, валентный угол H-N-H равен $109^\circ 28'$.

VA группа (подгруппа азота)

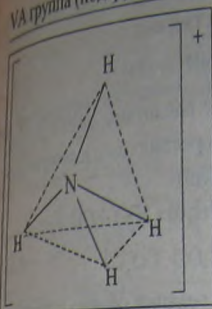
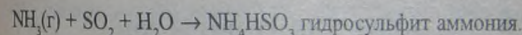
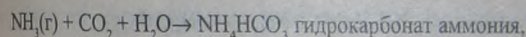
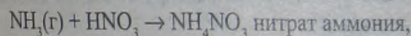


Рис. 4.7. Строение иона аммония

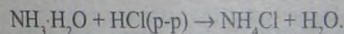
Все связи N-H в ионе аммония равноценны, предполагается, что валентные орбитали атома азота в ионе аммония sp^3 -гибридизованы. Одна из связей азот—водород образована по донорно-акцепторному механизму, три другие — по обменному.

Степень окисления азота в ионе аммония равна -3 , а валентность — четырем. В отличие от аммиака ион аммония не содержит неподеленную пару электронов, поэтому основных свойств не проявляет.

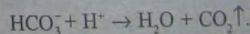
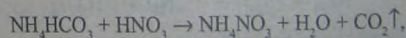
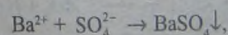
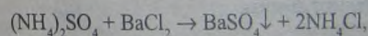
Получают соли аммония **тремя основными способами**:
1. Пропусканием газообразного аммиака в раствор кислоты:



2. Нейтрализацией гидрата аммиака кислотами:

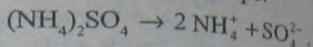


3. По реакции обмена между солью аммония и другой солью:

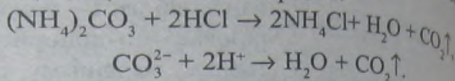


Свойства солей аммония можно разделить на общие для всех солей и специфические. Отметим, что большинство из них растворимо в воде. К числу общих свойств можно отнести следующие:

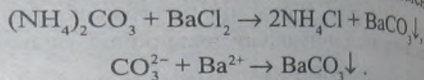
1. Диссоциация в водном растворе:



2. Соли аммония реагируют с кислотами, если в результате реакции образуется газ, малорастворимое или нерастворимое вещество, слабый электролит:

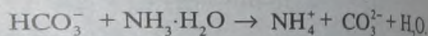
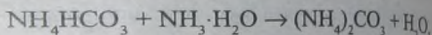
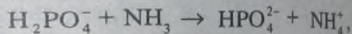
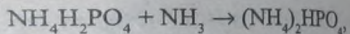


3. Соли аммония вступают в реакции обмена с другими солями, если соблюдаются перечисленные в предыдущем пункте условия протекания реакций ионного обмена:

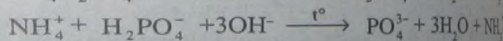
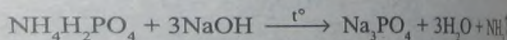
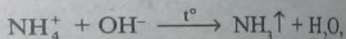
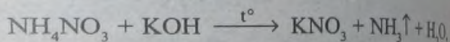


К числу **специфических свойств солей аммония** относятся следующие:

1. Кислые соли аммония реагируют с аммиаком или водным раствором:

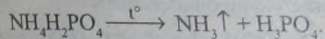
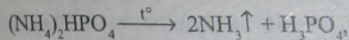
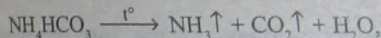
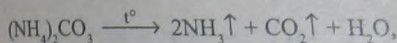
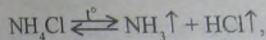


2. Все соли аммония при нагревании с растворимых солей выделяют аммиак:

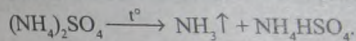


3. Соли аммония — термически неустойчивы, состав продуктов разложения определяется окислительными свойствами аниона кислоты; если анион не обладает окислительными

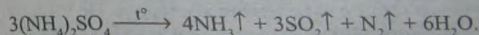
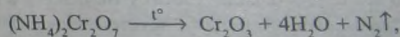
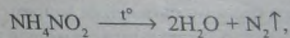
ми свойствами или они выражены слабо (CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} и т. д.), то нагревание приводит к выделению аммиака и кислоты:



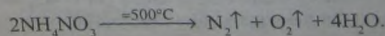
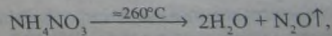
Сульфат аммония при сравнительно слабом нагревании, когда окислительные свойства сульфат-иона SO_4^{2-} выражены слабо, частично теряет аммиак и превращается в гидросульфат аммония:



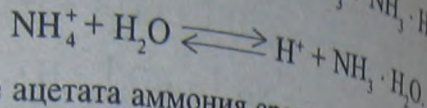
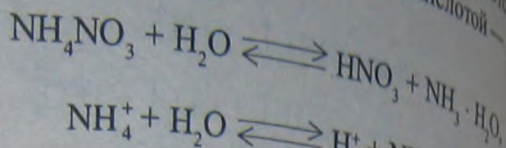
Если же анион кислоты обладает явно выраженными окислительными свойствами (NO_2^- , NO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} при сильном нагревании), то аммиак при термическом разложении образуется в малых количествах и в смеси с другими азотсодержащими продуктами, так как в момент выделения он окисляется анионом кислоты до молекулярного азота или его оксидов:



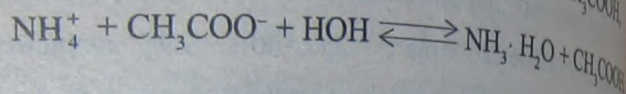
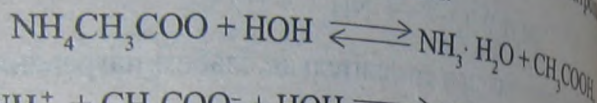
Характер термического разложения нитрата аммония зависит от температуры, поскольку один из продуктов разложения, оксид азота (I), термически неустойчив:



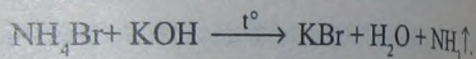
4. Так как гидрат аммиака — очень слабое основание, все соли аммония в водном растворе подвергаются гидролизу. Если соль образована сильной кислотой — раствор кислоты:



В случае ацетата аммония среда примерно нейтральная, так как гидрат аммиака и уксусная кислота как электролиты по силе приблизительно одинаковы:



Ион аммония в растворе обнаруживают по появлению запаха аммиака при нагревании исследуемого раствора со щелочью:



Если над пробиркой, в которой протекает этот процесс, подержать смоченную водой красную лакмусовую бумажку, то она посинеет.

4.8. Оксиды азота

Азот образует достаточно большое число оксидов, в составе которых его степень окисления меняется от +1 до +5. Сведения о некоторых оксидах азота суммированы в табл. 4.6.

Все оксиды азота термически неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением кислорода. По этой причине оксиды азота обладают окислительными свойствами, а самый сильный окислитель — оксид азота (V) N_2O_5 .

Далее, все оксиды азота, за исключением N_2O , ядовиты. Оксид азота (I) N_2O обладает наркотическими свойствами (называется также «веселящий газ») и используется при анестезии. Особенно ядовит оксид азота (IV) NO_2 — присутствие его в атмосфере вызывает отек легких.

Оксиды азота и их некоторые характеристики

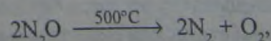
Формула оксида	Степень окисления азота	Окраска, агрегатное состояние при н. у. ¹	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	Растворимость в воде (0°C)
N_2O	+1	Бесцветный газ, слабый приятный запах	-90,7	-88,7	1,3 объема на 1 объем воды
NO	+2	Бесцветный газ, без запаха	-163,7	-151,8	0,07 объема на 1 объем воды
N_2O_3	+3	Темно-синяя жидкость	-102	3,5 с разложением	С водой реагирует, образуя HNO_2
NO_2	+4	Бурая летучая жидкость	-11	+21,2	С водой реагирует с образованием HNO_2 и HNO_3 или HNO_3 и NO
N_2O_5	+5	Бесцветные кристаллы	+30,3	+45 с разложением	С водой реагирует, образуя HNO_3

¹ н. у. — нормальные условия ($T = 273 \text{ K}$ (0°C), $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$).

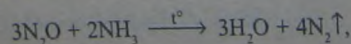
По кислотно-основным свойствам оксиды азота характеризуются так: N_2O , NO — несолеобразующие; N_2O_3 , NO_2 (N_2O_4), N_2O_5 — кислотные, солеобразующие.

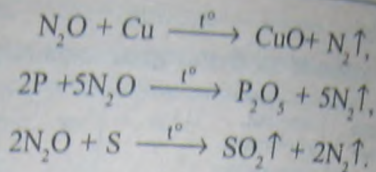
Рассмотрим химические свойства и получение различных оксидов азота.

Оксид азота (I) N_2O термически неустоек:

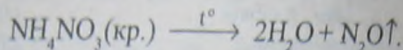


поэтому обладает окислительными свойствами:

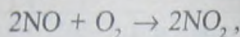




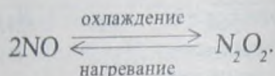
Получают оксид азота (I) прокаливанием нитрата аммония при 250°C:



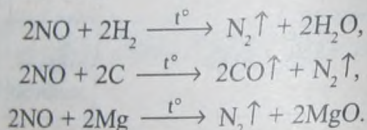
Молекула оксида азота (II) NO содержит неспаренный электрон, а такие молекулы очень активны, в частности NO легко (уже при комнатной температуре) окисляется кислородом воздуха:



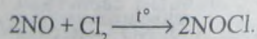
димеризуется при охлаждении:



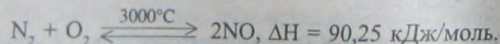
Как и все оксиды азота, данный оксид обладает окислительными свойствами:



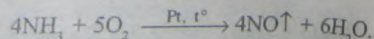
Реагируя с хлором, оксид азота (II) образует нитрозилхлорид:



Оксид азота (II) — единственный оксид, который можно получить непосредственным синтезом из простых веществ:

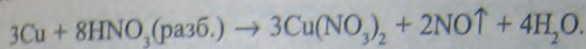


В промышленности оксид азота (II) в больших масштабах получают каталитическим окислением аммиака при производстве азотной кислоты контактным способом:

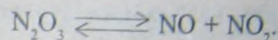


VA группа (подгруппа азота)

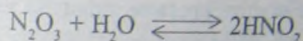
В лабораторных условиях небольшие количества NO получают взаимодействием меди с разбавленной азотной кислотой:



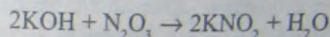
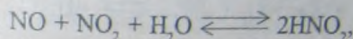
Оксид азота (III) N_2O_3 — солеобразующий кислотный оксид, которому соответствует средней силы азотистая кислота HNO_2 . При нормальных условиях оксид азота (III) — темно-синяя жидкость. Оксид азота (III) чрезвычайно термически неустойчив, уже при 25°C и нормальном давлении 90% его молекул распадается согласно уравнению:



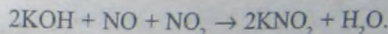
Ввиду обратимости этого процесса газовая смесь NO и NO_2 ведет себя как N_2O_3 . Поэтому уравнения реакций с участием N_2O_3 записывают следующим образом:



или

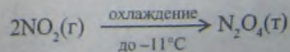


или

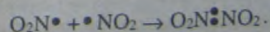


Оксид азота (IV) NO_2 при нормальных условиях и до температуры 21,2°C — бурая жидкость. Выше 21,2°C оксид азота (IV) — бурый газ.

Молекула NO_2 , подобно молекуле NO, содержит неспаренный электрон, поэтому при охлаждении димеризуется в твердый оксид состава N_2O_4 :

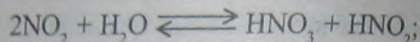


или (• — неспаренный электрон):

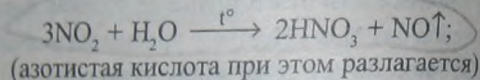


Оксид азота (IV) — солеобразующий кислотный оксид, однако называть его ангидридом нельзя, так как ни одна кислота ему не соответствует, т. е. не существует кислоты, степень окисления атома азота которой также была бы равна +4. Оксид азота растворяется в воде и щелочах с образованием в зависимости от условий различных продуктов. При этом все процессы сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями диспропорционирования:

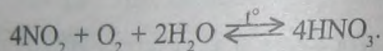
растворение на холоде в отсутствие избытка кислорода:



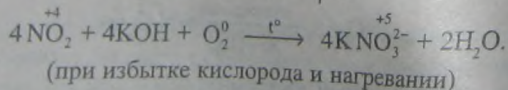
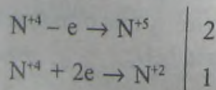
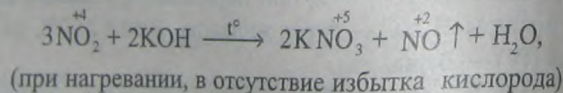
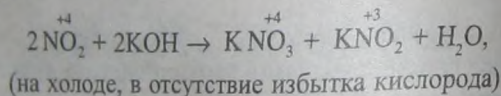
растворение при нагревании в отсутствие избытка кислорода:



растворение в присутствии избытка кислорода и нагревании:

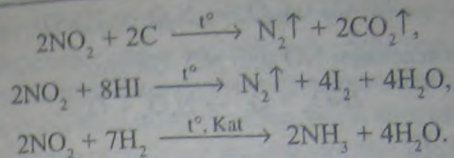


Подобным же образом происходит растворение оксида азота (IV) в водных растворах щелочей:



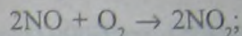
Оксид азота (IV) обладает сильными окислительными свойствами:

VA группа (подгруппа азота)

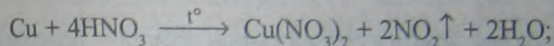


Для получения NO_2 используют следующие способы:

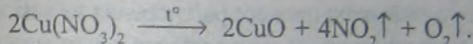
а) окисление NO (в промышленности):



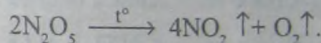
б) взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой (в лаборатории):



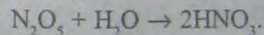
в) термическое разложение нитратов (в лаборатории), например:



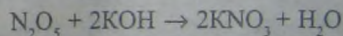
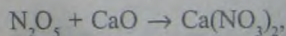
Оксид азота (V) N_2O_5 до температуры $+30,3^\circ\text{C}$ представляет собой бесцветные кристаллы, выше данной температуры он плавится с возгонкой и одновременным разложением:



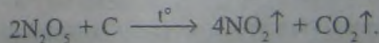
Оксид азота (V) — кислотный оксид, которому отвечает азотная кислота, поэтому данный оксид называют ангидридом азотной кислоты:



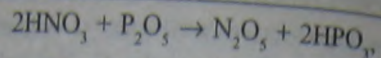
Оксид азота (V) обладает всеми типичными свойствами кислотных оксидов:



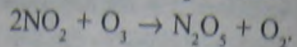
и является сильным окислителем:



Получают N_2O_5 взаимодействием P_2O_5 и HNO_3 :



а также окислением NO или NO₂ озонном:



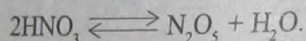
4.9. Азотная кислота

4.9.1. Физические свойства азотной кислоты

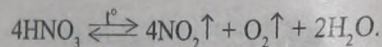
Азотная кислота HNO₃ — наиболее практически важное соединение азота, продукт многотоннажного производства. Мировое производство азотной кислоты превышает 50 млн т в год.

Безводная свежеполученная азотная кислота — бесцветная, похожая на воду жидкость с едким запахом, плотностью 1,51 г/см³, очень эффективно поглощается водой и смешивается с ней в любых соотношениях; процесс растворения не так экзотермичен, как в случае серной кислоты, и особых мер предосторожности для его проведения соблюдать не требуется.

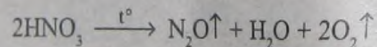
При охлаждении безводной азотной кислоты до -42°C возможно образование бесцветных кристаллов, следовательно, $t_{\text{пл}}(\text{HNO}_3) = -42^\circ\text{C}$. При расплавлении азотная кислота частично разлагается с выделением оксида азота (V):



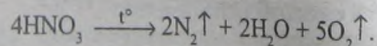
При температуре 86°C азотная кислота закипает с разложением:



При более высоких температурах пары азотной кислоты разлагаются еще глубже — до оксида азота (I):



или свободного азота:



При хранении под действием света или температуры азотная кислота также частично разлагается с выделением ок-

VA группа (подгруппа азота)

оксида азота (IV). Оксид азота (IV) растворяется в кислоте и окрашивает ее в светло-желтый или даже красный цвет; глубина окраски усиливается для более концентрированных растворов из-за большего содержания в них оксида азота (IV). Вследствие обильного выделения NO₂ азотная кислота с массовой долей ее 93—98% получила название «дымящая».

4.9.2. Строение молекулы азотной кислоты

Строение молекулы HNO₃ установлено с большой точностью. В газовой фазе молекула HNO₃ плоская. Значения валентных углов, порядок соединения атомов и длины связей в молекуле даны на рис. 4.8.

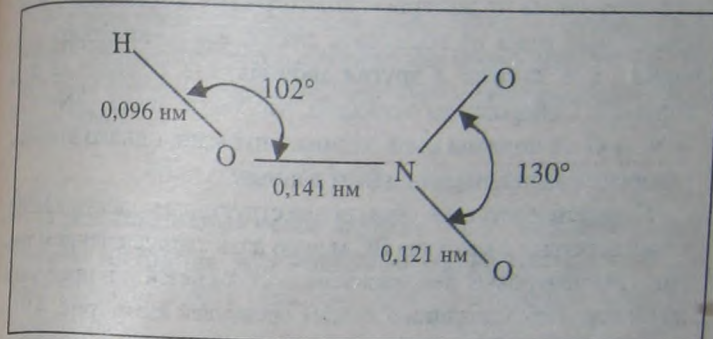
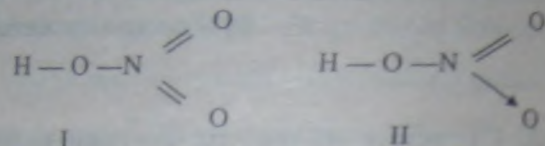


Рис. 4.8. Строение молекулы HNO₃ в газовой фазе (показаны только σ-связи)

В молекуле HNO₃ концевые связи азот—кислород равноценны между собой как по длине, так и по энергии. В то же время их длина (0,121 нм) заметно меньше, чем центральной связи O—N (0,141 нм), и приближается к межъядерному расстоянию в молекуле NO (0,115 нм). Поскольку в молекуле NO связь двойная, данный факт свидетельствует о том, что концевые связи азот—кислород в молекуле HNO₃ не чисто одинарные (как центральная связь O—N в молекуле), но и не чисто двойные (как в молекуле NO).

В рамках метода валентных связей (ВС) строение молекулы HNO_3 нельзя объяснить, полагая, что концевые связи азот—кислород являются двухцентровыми и двухэлектронными, например:



I

II

Структура I предполагает наличие пятивалентного азота, что для данного элемента второго периода принципиально невозможно. В структуре II азот четырехвалентен; это объясняется тем, что одна из концевых связей азот—кислород образована по донорно-акцепторному механизму*. В таком случае одна из концевых связей азот—кислород одинарная, т. е. σ -типа, а другая двойная, т. е. состоит из σ - и π -связей. Совершенно очевидно, что такие связи —N=O и $\text{—N} \rightarrow \text{O}$ не должны быть эквивалентными, однако это противоречит экспериментальным данным.

Удовлетворительное объяснение структуры молекулы HNO_3 в соответствии с методом ВС можно дать с привлечением теории трехцентровых делокализованных π -связей и в предположении sp^2 -гибридизации атомных орбиталей азота (рис. 4.9).

Механизм образования трехцентральной связи в молекуле HNO_3 рассматривается в § 4.11.

Для понимания свойств азотной кислоты важно, что свободный нитрат-ион NO_3^- также имеет плоское строение в виде правильного треугольника с атомом азота в центре (рис. 4.10).

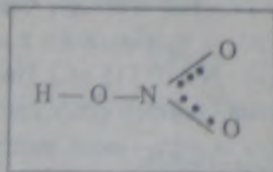


Рис. 4.9. Строение молекулы HNO_3 с учетом образования трехцентральной π -связи

* Подробное механизм образования структуры II для молекулы HNO_3 рассмотрен в пособии Г. П. Хомченко «Химия для поступающих в вузы» (М., 1994).

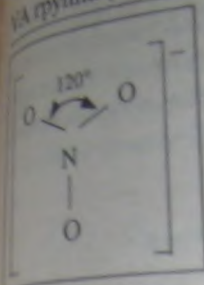


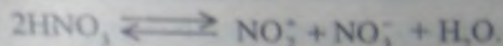
Рис. 4.10. Строение иона NO_3^- (показаны только σ -связи)

Такое плоское строение иона NO_3^- не создает заметных стерических препятствий для реакций с его участием, т. е. реакции с ионом NO_3^- протекают кинетически легко.

Отметим, что данное обстоятельство существенно влияет на механизм окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты, а следовательно, и на состав конечных продуктов.

4.9.3. Состояние азотной кислоты в водных растворах

Азотная кислота с массовой долей 100% — слабый электролит; незначительная электрическая проводимость раствора в этом случае объясняется частичной самоионизацией молекул HNO_3 :



В результате образуется частица NO_2^+ , называемая катионом нитрония или катионом нитроила, которая играет важную роль в реакциях HNO_3 с органическими веществами.

При добавлении воды в растворах азотной кислоты устанавливается равновесие:



которое с разбавлением раствора все более смещается вправо. Зависимость степени электролитической диссоциации кислоты α от ее массовой доли показана на рис. 4.11. Как видно, в растворах с $w(\text{HNO}_3) \geq 60\%$ азотная кислота в основном находится в виде недиссоциированных молекул; например для $w(\text{HNO}_3) = 64\%$ степень диссоциации составляет $\approx 25\%$, поэтому кислоту с $w(\text{HNO}_3) \geq 60\%$ будем называть концентрированной. В растворах с $w(\text{HNO}_3) = 15\text{—}20\%$ степень диссоциации азотной кислоты больше 90%, а в рас-

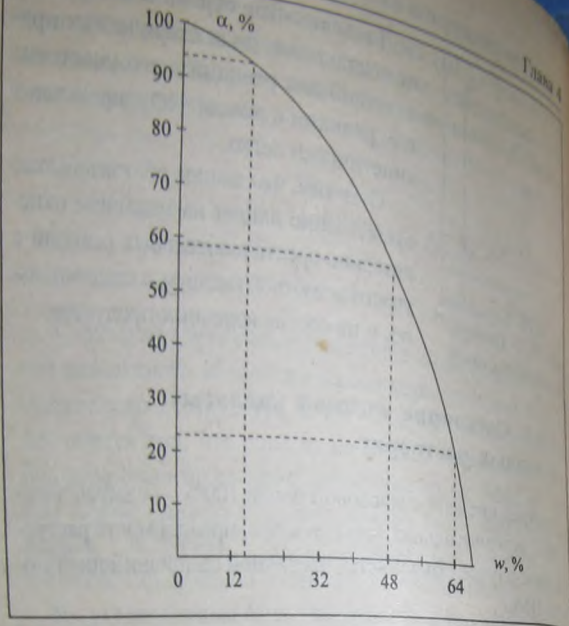
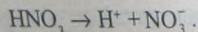


Рис. 4.11. Зависимость степени электролитической диссоциации HNO_3 от ее массовой доли

творях с $w(\text{HNO}_3) \leq 3\%$ недиссоциированные молекулы HNO_3 практически отсутствуют.

Таким образом, в своих достаточно разбавленных растворах азотная кислота полностью распадается на ионы и является, следовательно, сильным электролитом:



Кислоту с $w(\text{HNO}_3) \approx 3\text{—}20\%$ будем называть **разбавленной**, а с $w(\text{HNO}_3) \leq 3\%$ — **очень разбавленной**. Наконец, кислота с промежуточными значениями массовых долей (30—50%) называется кислотой **средних концентраций**. В таких растворах значительно содержание как ионов H^+ , NO_3^- , так и недиссоциированных молекул HNO_3 .

Предлагаемая классификация азотной кислоты является более подробной, чем обычно принято в учебной литературе, хотя и она достаточно условна, поскольку зависимость

от w носит не дискретный, а непрерывный характер. Тем не менее, даже в таком упрощенном виде она позволяет довольно хорошо описать зависимость окислительных свойств азотной кислоты от ее массовой доли.

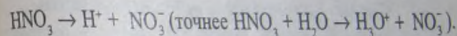
4.9.4. Химические свойства азотной кислоты

Общие химические свойства азотной кислоты. Химические свойства азотной кислоты удобно изучать, разделяя их на общие для всего класса кислот и специфические.

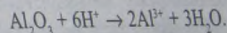
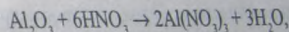
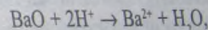
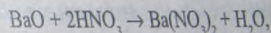
Общие свойства кислот обусловлены ионами $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$, поэтому наиболее характерным образом проявляются для достаточно разбавленных растворов HNO_3 , когда кислота практически полностью находится в ионизированном состоянии.

К числу общих свойств азотной кислоты можно отнести следующие:

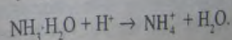
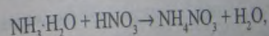
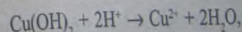
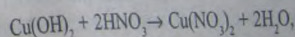
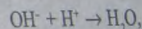
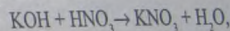
1. Диссоциацию в водном растворе:



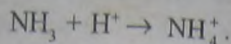
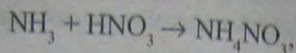
2. Взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:



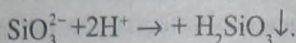
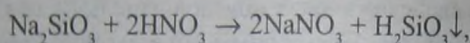
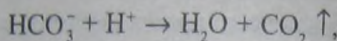
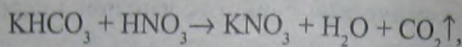
3. Взаимодействие со щелочами и слабыми основаниями:



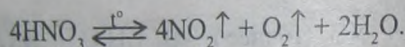
4. Образование нитрата аммония при взаимодействии с аммиаком:



5. Взаимодействие с солями при соблюдении условий протекания реакций ионного обмена:



Специфические свойства азотной кислоты. К числу специфических свойств азотной кислоты следует отнести ее сравнительно малую устойчивость к действию света или температуры:

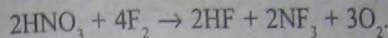


Из-за выделяющегося кислорода тлеющая лучинка над нагретой азотной кислотой вспыхивает; скипидар, древесина при контакте с концентрированной азотной кислотой под действием O_2 и NO_2 воспламеняются.

Вещества, содержащие белок, при попадании на них HNO_3 (конц.) окрашиваются в желтый цвет (ксантопротеиновая реакция). Во избежание попадания на кожу рук работать с концентрированной азотной кислотой следует в резиновых перчатках.

Специфичность азотной кислоты наиболее выражена в окислительно-восстановительных реакциях с ее участием. Из анализа степеней окисления атомов элементов в молекуле азотной кислоты $\overset{+1}{\text{N}}\overset{+5}{\text{O}}\overset{-2}{\text{O}_2}$ следует, что только один из них, кислород, находящийся в низшей степени окисления, проявляет восстановительные свойства; за счет имеющих высшую степень окисления H^{+1} и N^{+5} азотная кислота

может быть только окислителем. Однако реакции окисления O^{2-} для HNO_3 не типичны, так как требуют больших энергетических затрат и возможны только при взаимодействии со фтором



Таким образом, для азотной кислоты характерны окислительные свойства, которые она проявляет в реакциях со многими простыми и сложными веществами. Сама азотная кислота при этом восстанавливается с образованием в общем случае широкого набора продуктов, содержащих атомы азота в степени окисления от +4 до -3 (рис. 4.12).

Как видно, при переходе от HNO_3 к NH_3^* глубина восстановления HNO_3 возрастает, т. е. увеличивается число электронов, принятых ее молекулой. Установлено, что глубина восстановления кислоты тем выше, чем меньше ее концентрация и более сильно выражены восстановительные свойства окисляемого вещества, т. е. восстановителя.

Окислительные свойства азотной кислоты очень сильно зависят от температуры и резко усиливаются с ее возрастанием.

В качестве характерного примера влияния массовой доли кислоты на ход процесса приведем уравнения реакций с ней (во всех случаях указан только основной продукт восстано-

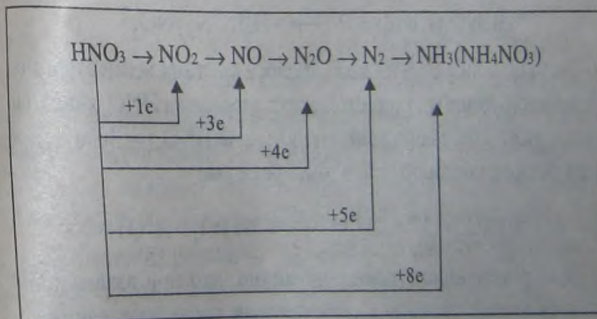
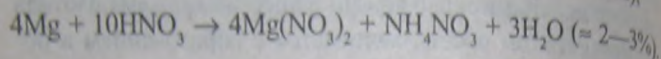
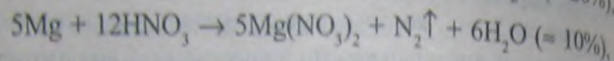
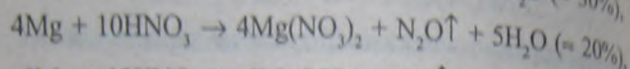
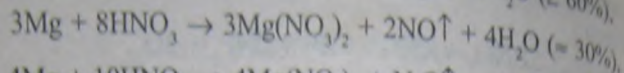
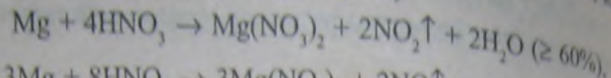


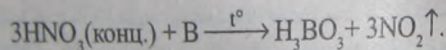
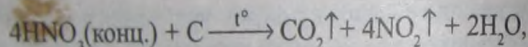
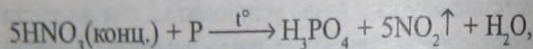
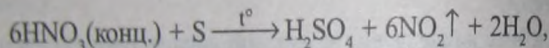
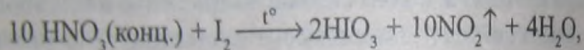
Рис. 4.12. Схема образования азотсодержащих продуктов восстановления азотной кислоты

* Из-за взаимодействия $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ аммиак не выделяется, а образуется нитрат аммония.

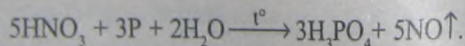
новления HNO_3 такого достаточно активного металла, как магний (аналогично реагирует цинк):



Окислительные свойства азотной кислоты в реакциях с неметаллами и сложными веществами. Восстановительные свойства неметаллов выражены сравнительно слабо, поэтому для их окисления обычно используют концентрированную азотную кислоту; при этом основным продуктом ее восстановления, как правило, является оксид азота (IV):

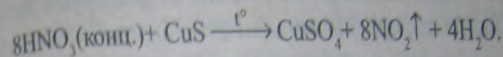
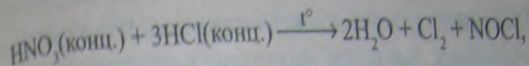
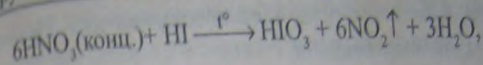


Если используется азотная кислота средних концентраций, то доминирующим продуктом восстановления HNO_3 является оксид азота (II). Например, кислота с $w(\text{HNO}_3) \approx 30\%$ окисляет фосфор согласно уравнению реакции:



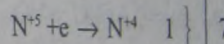
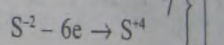
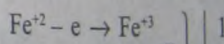
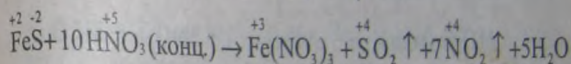
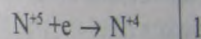
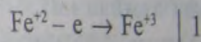
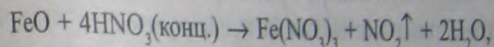
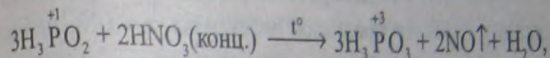
Из приведенных уравнений видно, что при взаимодействии азотной кислоты с неметаллами последние, как правило, окисляются до своего высшего гидроксида.

Концентрированная азотная кислота окисляет находящиеся в составе сложных веществ анионы галогенов (кроме F^-), а также сульфид-ион S^{2-} :



Из-за ярко выраженных окислительных свойств в лабораторной практике концентрированную азотную кислоту для получения веществ с восстановительными свойствами не используют (например, H_2S методом вытеснения из сульфидов).

Концентрированная азотная кислота окисляет ионы металлов или неметаллов в промежуточных или низших степенях окисления; это обстоятельство следует иметь в виду при работе, например, с соединениями $\text{Fe}(\text{II})$:



Окислительные свойства азотной кислоты в реакциях с металлами*. Характер взаимодействия HNO_3 с металлами наиболее сложен. Восстановительная способность металлов изменяется в широких пределах, поэтому состав продуктов их реакций с HNO_3 чрезвычайно чувствителен не только к природе металла, но и к концентрации кислоты, температуре, наличию примесей (иногда достаточно малых). Как

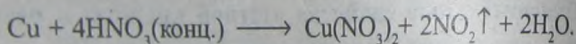
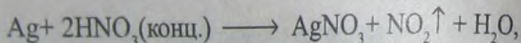
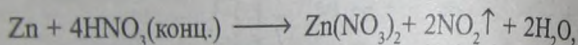
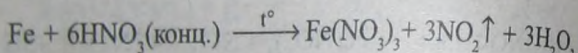
* Желаям подробнее разобраться в механизме окислительно-восстановительных реакций с участием азотной кислоты рекомендуем ознакомиться с работой В.А. Красницкого «Окислительные свойства азотной кислоты» (1998).

правило, в качестве продуктов восстановления образует смесь различных веществ.

С азотной кислотой любых концентраций как при обычных условиях, так и при нагревании не реагируют золото, платина, осмий, иридий, тантал. При комнатной температуре концентрированная азотная кислота не взаимодействует из-за «пассивации» с железом, алюминием, хромом.

Дальнейший анализ особенностей взаимодействия HNO_3 с металлами удобно проводить, разбивая последние на две группы: 1) малоактивные металлы (расположены в РСЭП за водородом), 2) активные металлы (в РСЭП находятся до водорода). Мы исключаем из рассмотрения группу чрезвычайно активных щелочных и щелочноземельных металлов, так как реакции с ними протекают очень бурно (иногда со взрывом), характер продуктов восстановления HNO_3 плохо контролируется; в лабораторной практике реакции азотной кислоты с этими металлами не используются.

Концентрированная азотная кислота ($w \geq 60\%$). Основным продуктом восстановления азотной кислоты в этом случае является оксид азота (IV):



Ряд экспериментов был направлен на выяснение природы окислительных свойств концентрированной азотной кислоты. Были получены, в частности, следующие интересные данные:

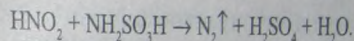
1) безводная или тщательно очищенная от примесей NO_2 азотная кислота окислительные свойства вообще не проявляет. Например, при обычных условиях она не взаимодействует с медью и даже с такими сильными восстановителями, как сероводород, иодоводород, белый фосфор, формальдегид. Реакции с участием очищенной азотной кислоты про-

текают по прошествии определенного интервала времени, на протяжении которого в системе накапливается необходимое количество NO_2 за счет разложения HNO_3 . Взаимодействия с перечисленными и другими веществами, однако, тотчас же протекают, если в раствор добавить оксид азота (IV) или кристаллы нитрита (соли азотистой кислоты);

2) окислительные свойства азотной кислоты резко возрастают при нагревании или освещении, т. е. в условиях, способствующих разложению HNO_3 с образованием NO_2 .

Эти факты указывают на то, что окислительным агентом является не сама азотная кислота, а продукт ее разложения — оксид азота (IV)*.

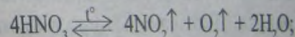
При выяснении механизма окислительно-восстановительного процесса было установлено, что окислительные свойства HNO_3 резко ослабевают или даже полностью исчезают при добавлении в ее раствор веществ, реагирующих с азотистой кислотой, например карбамида или сульфаминовой кислоты. Действие сульфаминовой кислоты в этом случае отражается уравнением:



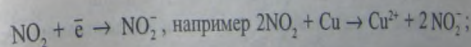
В присутствии карбамида или данной кислоты HNO_3 ведет себя только как нитрующий агент.

На основании этих данных можно предложить механизм реакций окисления, в котором роль окислителя играет оксид азота (IV), а процесс протекает через стадию образования азотистой кислоты. Ход реакции в этом случае может быть представлен следующими стадиями:

а) разложение HNO_3 согласно уравнению:

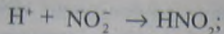


б) образование нитрит-иона вследствие переноса электрона с восстановителя на оксид азота (IV) в момент их контакта:

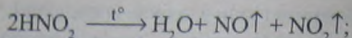


* Второй продукт разложения азотной кислоты — кислород — из-за неполярности своих молекул удаляется из реакционной среды, и его роль в окислительном процессе второстепенна.

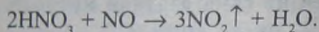
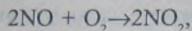
в) превращение нитрит-иона в кислой среде в неустойчивую азотистую кислоту:



г) распад азотистой кислоты:



д) окисление оксида азота (II) кислородом или азотной кислотой:



Таким образом, оксид азота (IV), одновременно расходуясь в процессе реакции (стадия «б») и накапливаясь (стадии «а», «г» и «д»), играет роль **основного окислительного агента в случае концентрированной азотной кислоты**.

Поскольку оксид азота (IV) плохо растворим в концентрированной азотной кислоте, часть его выделяется из раствора в виде бурого газа.

Нетрудно видеть, что окислительно-восстановительный процесс в рассматриваемом случае носит циклический характер (NO_2 расходуется и вновь образуется) и постепенно ускоряется из-за накопления NO_2 . Процессы, которые ускоряются под влиянием одного из продуктов реакции, называются **автокаталитическими**.

Следовательно, окисление металлов концентрированной азотной кислотой является автокаталитической реакцией, ускоряющейся оксидом азота (IV).

Разбавленная (3—20%) и очень разбавленная ($\leq 3\%$) азотная кислота. Поведение азотной кислоты в области средних концентраций наиболее сложное, поэтому вначале рассмотрим окислительные свойства разбавленной азотной кислоты.

В этом случае основными продуктами восстановления кислоты являются оксид азота (I), азот, а в очень разбавленных холодных растворах — аммиак или для некоторых металлов — водород.

Ряд экспериментальных фактов показывает, что роль основного окислителя здесь выполняют ионы водорода $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$. Данный факт не является неожиданным, если учесть, что в разбавленных растворах HNO_3 практически полностью находится в ионизированном состоянии. В пользу активного участия водорода в окислительно-восстановительном процессе свидетельствуют следующие данные:

1) металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов за водородом (медь, серебро, ртуть, висмут), с разбавленной азотной кислотой в обычных условиях не реагируют; слабое взаимодействие с выделением, главным образом, оксида азота (II) начинается при нагревании выше 100°C вследствие разложения HNO_3 и появления окислительной частицы — оксида азота (IV). Водород при этом никогда не выделяется;

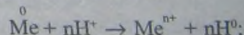
2) одними из продуктов реакции в случае активных металлов являются молекулярный водород и вещество, содержащее водород (NH_3);

3) водород, однако, не выделяется, если в реакцию с HNO_3 вступают восстановители, принципиально не способные окисляться ионами водорода (например, фосфор);

4) относительное содержание в продуктах реакции водорода и азотсодержащих веществ взаимосвязано: уменьшается концентрация водорода, но одновременно возрастает содержание азотсодержащих продуктов (и наоборот).

В рассматриваемом случае процесс образования молекулярного водорода и азотсодержащих продуктов может быть разделен на следующие стадии:

а) образование атомарного водорода в реакции ионов $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ с активными металлами:

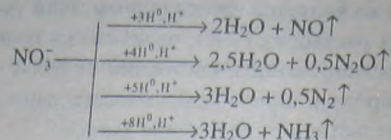


б) частичная рекомбинация атомов водорода с образованием молекулярного водорода, который и фиксируется в качестве одного из продуктов реакции:

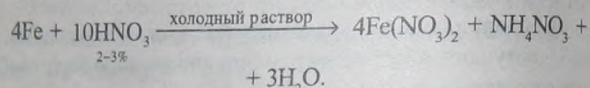


в) восстановление нитрат-иона с участием другой части атомов H (как уже отмечалось, такой процесс протекает ки-

нетически легко), при этом образуются разнообразные азотсодержащие вещества*:



Относительное содержание продуктов восстановления подчиняется общим правилам: чем более активен металл и меньше концентрация кислоты, тем выше относительная доля продукта более глубокого восстановления азотной кислоты. Например, очень разбавленная (2—3%) азотная кислота реагирует с Mg, Zn и Fe с преимущественным образованием NH_4NO_3 . Важно, что в этом случае в присутствии такого сильного восстановителя, как атомарный водород, стабилизируются низшие степени окисления металлов:



Как и следовало ожидать, содержание водорода в смеси продуктов возрастает с увеличением активности металла; так, объемная доля H_2 в его смеси с N_2O и N_2 в реакциях с 5%-й холодной HNO_3 для Co и Sn соответственно равна 4,7% и 3,9. В случае Mg и кислоты с $w(\text{HNO}_3) \approx 25\%$ объемная доля H_2 в его смеси с NO, N_2O и следов NO_2 составляет уже 40%.

Таким образом, весьма распространенное мнение, что в реакциях металлов с HNO_3 водород никогда не выделяется, принципиально ошибочно.

Азотная кислота средних концентраций ($30\% \leq w \leq 50\%$). Основным продуктом восстановления кислоты в данном случае является оксид азота (II)**.

* Взаимодействие нитрат-иона с атомарным водородом также протекает через стадию образования азотистой кислоты: $\text{NO}_3^- + 2\text{H} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$. Поэтому добавки веществ, реагирующих с HNO_2 , нивелируют окислительные свойства HNO_3 .

** Отметим, что оксид азота (II) быстро окисляется на воздухе до NO_2 , поэтому надежно установить его образование можно, проводя реакции окисления в инертной атмосфере.

Опираясь на приведенные данные, преимущественное выделение оксида азота (II) в растворах HNO_3 средних концентраций можно объяснить двумя причинами.

Во-первых, такие растворы HNO_3 выделяют сравнительно мало кислорода, и он не успевают полностью окислить NO, образующийся при распаде молекул азотистой кислоты. Поскольку оксид азота (II) плохо растворим в растворах с относительно малым содержанием HNO_3 , он и выделяется из реакционной среды в качестве основного продукта. Во-вторых, поскольку в растворах HNO_3 средних концентраций содержание ионов H^+ относительно невелико, атомарный водород также образуется в небольших количествах и не может полностью восстановить NO до N_2O , N_2 или NH_3 . Таким образом, выделение NO в этом случае обусловлено относительно малым содержанием как окислительной (NO_2), так и восстановительной (атомы H) частиц.

Еще раз подчеркнем, что в большинстве случаев, особенно для азотной кислоты средних концентраций, приходится иметь дело со сложным набором продуктов восстановления азотной кислоты, начиная от водорода и заканчивая оксидом азота (IV). В качестве наглядного примера на рис. 4.13 показаны результаты исследования реакции взаимодействия азотной кислоты с железом и магнием.

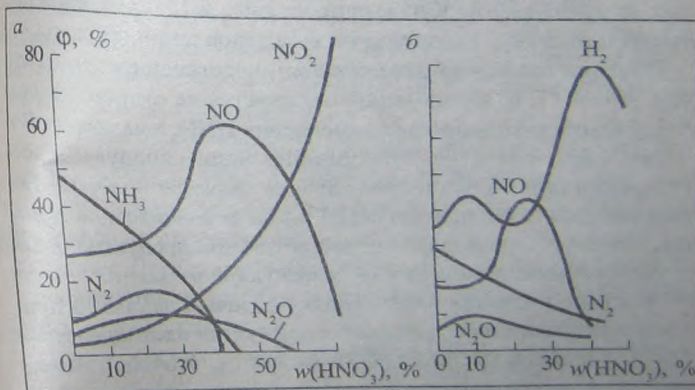
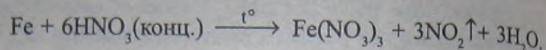
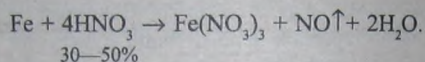


Рис. 4.13. Зависимость выхода (в объемных долях) различных продуктов восстановления HNO_3 железом (а) и магнием (б) от массовой доли кислоты

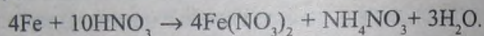
Из рис. 14.3, а видно, что при высоких концентрациях кислоты основным продуктом ее восстановления является оксид азота (IV):



По мере разбавления кислоты в области средних концентраций среди продуктов восстановления превалирует оксид азота (II):



Наконец, в разбавленных и очень разбавленных растворах доминирующим продуктом является аммиак (нитрат аммония):



Следует обратить внимание на зависимость степени окисления железа от концентрации азотной кислоты: в разбавленных холодных растворах образуется нитрат железа (II), в более концентрированных — нитрат железа (III).

Не так однозначно природа основного продукта восстановления азотной кислоты определяется в области ее средних концентраций. Как видно из рис. 4.13, а, в сложной смеси находятся все продукты восстановления кислоты.

Магний является более сильным восстановителем, и это (см. рис. 4.13, б) закономерно отражается на относительном содержании продуктов восстановления HNO_3 в их смеси. Во первых, при $w(\text{HNO}_3) \leq 25\%$ доминирующим продуктом восстановления в большинстве случаев является водород. Во вторых, выход оксида азота (II) в целом значительно меньше, чем для железа, зато возрастает выход продуктов более глубокого восстановления — молекулярного азота.

В заключение приведем сводку базовых данных о природе основных азотсодержащих продуктов взаимодействия HNO_3 с металлами (табл. 4.7). Отметим, что зависимость состава продуктов от природы металла и концентрации кислоты носит приблизительный характер (особенно в случае кислоты с $w \leq 60\%$).

Состав основных продуктов взаимодействия азотной кислоты с металлами

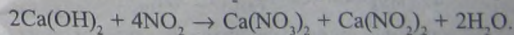
Природа металла	Массовая доля кислоты			
	< 2—3%	3—20%	30—50%	≥60%
Активные металлы (до H_2)	NH_4NO_3 , H_2 с примесью N_2 , NO , N_2O	N_2O , N_2 с примесью NO , NH_4NO_3	NO с примесью N_2O , N_2	NO_2
Неактивные металлы (после H_2)	Не реагируют при обычных условиях	Не реагируют при обычных условиях	NO	NO_2

4.10. Соли азотной кислоты. Азотные удобрения

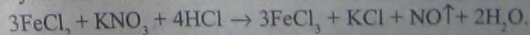
Кроме общего названия — **нитраты**, соли азотной кислоты со щелочными металлами, кальцием и ионом аммония имеют еще название **селитры** (например, NH_4NO_3 — аммиачная селитра). Нитраты получают следующими способами:

1. Взаимодействием азотной кислоты с металлами, основными и амфотерными оксидами, щелочами, нерастворимыми основаниями, аммиаком или его водным раствором с некоторыми солями. Все типы этих реакций показаны ранее на конкретных примерах.

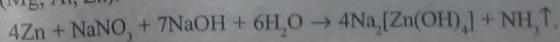
2. Взаимодействием NO_2 с растворами щелочей, например:



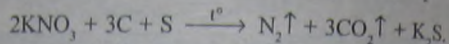
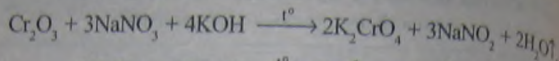
Все нитраты хорошо растворимы в воде. В нейтральных водных растворах их окислительные свойства не проявляются. При подкислении растворов окислительные свойства нитратов возрастают и становятся примерно такими же, как у азотной кислоты не очень высоких концентраций:



В щелочной среде нитраты окисляют активные металлы (Mg , Al , Zn):



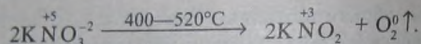
Наиболее сильными окислительными свойствами нитраты обладают при сплавлении:



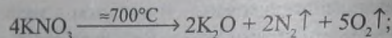
Последняя реакция отражает химизм действия так называемого черного пороха.

Все нитраты **термически неустойчивы**. Характер их разложения зависит как от температуры, так и от природы катиона; чаще всего приходится говорить о преимущественном характере разложения. В этом случае можно руководствоваться следующими правилами:

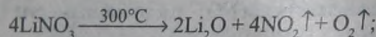
1) нитраты щелочных металлов (кроме лития) в результате термического разложения (термолиза) преимущественно образуют нитриты и кислород:



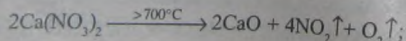
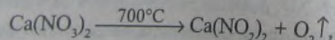
При более высокой температуре нитриты частично разлагаются с образованием оксидов металлов:



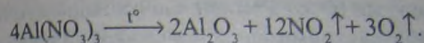
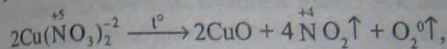
2) для нитрата лития при температуре его разложения более устойчив оксид, а не нитрит, поэтому термолиз LiNO_3 описывается уравнением:



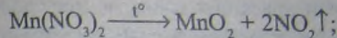
3) в случае щелочноземельных металлов оксиды более термически устойчивы, чем нитриты, однако вследствие небольших различий в термической стабильности нитритов и оксидов термолиз идет по двум направлениям (образованию оксидов металлов способствуют более высокие температуры):



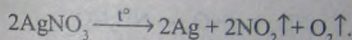
4) для нитратов металлов, расположенных в РСЭП от магния (исключительно) до меди (включительно), основными продуктами разложения являются оксид металла, оксид азота (IV) и кислород:



При разложении нитратов некоторых металлов этой группы кислород не выделяется:



5) оксиды металлов, расположенных в РСЭП за медью, термически неустойчивы, поэтому нитраты данных металлов при разложении преимущественно образуют металл, оксид азота (IV) и кислород:



Азотными удобрениями называются вещества, содержащие азот и предназначенные для обогащения почвы азотом. Азот — жизненно важный элемент, необходимый растениям для нормального развития. К числу важнейших азотных удобрений относятся: аммиачная селитра NH_4NO_3 , калийная селитра KNO_3 , натриевая селитра NaNO_3 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, аммиачная вода (раствор аммиака в воде); соли аммония с ортофосфорной кислотой: аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Чрезвычайно ценным азотным удобрением является мочевина (карбамид) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Питательную ценность удобрения рассчитывают по массовой доле в нем азота. Вычисления проводят обычным способом, например в случае мочевины имеем:

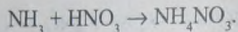
$$w(\text{N}) = \frac{n(\text{N}) \cdot A_r(\text{N})}{M_r(\text{мочевины})} = \frac{2 \cdot 14}{12 + 16 + 28 + 4} = 0,47$$

Нитрат аммония (аммиачная селитра) NH_4NO_3 — это одно из наиболее эффективных азотных удобрений, содержащее 35% азота в нитратной и аммиачной форме. Аммиач-

ная селитра, как и все азотные удобрения, хорошо растворяется в воде, причем с повышением температуры растворимость ее значительно возрастает. Она весьма гигроскопична, что способствует слеживаемости.

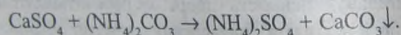
Уменьшение слеживаемости достигается грануляцией и припудриванием частиц соли порошкообразными минеральными добавками (фосфоритной или костяной мукой, золой, гипсом), обладающими свойствами адсорбционными или уменьшающими активную поверхность частиц. Для этой цели при получении селитры можно также вводить в раствор небольшие добавки красящих веществ, придающих кристаллам хрупкость. Слеживаемость селитры в значительной степени уменьшается охлаждением перед затариванием.

Получают аммиачную селитру нейтрализацией азотной кислоты (45—50%-й) сухим, содержащим не более 1% влаги аммиаком:



Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — содержит 21,2% азота и представляет собой бесцветные кристаллы ромбической формы. Он менее гигроскопичен, чем нитрат аммония, не огнеопасен и не слеживается. Получают его следующими способами:

- 1) поглощением серной кислотой аммиака газов коксовых печей;
- 2) нейтрализацией серной кислоты синтетическим аммиаком;
- 3) обработкой гипса растворами карбоната аммония:



В данном случае серная кислота не требуется.

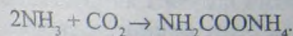
Мочевина (карбамид) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — это наиболее ценное азотсодержащее удобрение. По сравнению с другими азотными удобрениями (кроме аммиака) мочевина содержит больше азота, до 46,6%, который находится в хорошо усвояемой растениями форме. Она представляет собой бесцветные или желтоватые кристаллы, хорошо растворяется в воде;

300 г мочевины по азоту равноценны 300 г натриевой селитры и 225 г сульфата аммония. Мочевина не взрывоопасна, мало гигроскопична, не сильно слеживается.

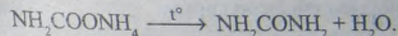
Используется мочевина для откорма скота в качестве добавки к бедному белками корму. Под действием микроорганизмов азот мочевины превращается в белковые соединения.

Мочевину применяют также в промышленности для получения мочевиноформальдегидной смолы, которая используется в качестве клея в производстве древесностружечных плит, для получения пластмасс, фармацевтических препаратов и т. д.

Существует несколько способов получения мочевины, но в настоящее время в промышленности основными ее производными являются исключительно аммиак и оксид углерода (IV). Синтез мочевины проходит две стадии. В первой стадии идет непосредственное соединение реагентов с образованием карбамата аммония:



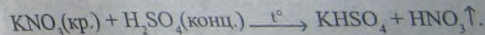
Во второй стадии карбамат аммония отщепляет воду и превращается в мочевину:



Синтез ведется при температуре 185—200°C. Полученный раствор мочевины выпаривают до концентрации 90—95% и подвергают грануляции.

4.11. Получение азотной кислоты и ее применение

В лабораторных условиях азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на нитраты при умеренном нагревании во избежание разложения HNO_3 :

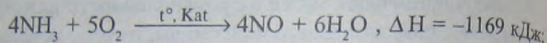


Полученные пары азотной кислоты охлаждают в специальной колбе-приемнике.

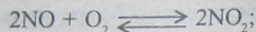
При таком способе образуется дымящая азотная кислота.

В промышленности азотную кислоту главным образом получают, используя в качестве сырья аммиак (аммиачный или контактный способ). В этом случае процесс состоит из трех основных стадий:

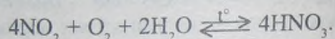
1) каталитического окисления аммиака в **контактном аппарате** (катализатор — платинородиевые сетки):



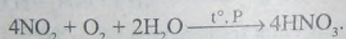
2) окисления оксида азота (II) до оксида азота (IV) при обычной температуре и повышенном (600—1100 кПа) давлении в **окислительной башне**:



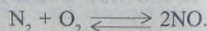
3) растворения оксида азота (IV) в горячей воде в присутствии избытка воздуха в **поглотительной башне**:



При этом удается получить азотную кислоту с массовой долей = 50—60%. Более концентрированная (до 98%) кислота образуется при растворении NO_2 в воде при повышенном давлении; равновесие процесса в этом случае практически полностью смещено вправо:



Реже (главным образом в странах Скандинавии, где электроэнергия сравнительно дешевая) при получении азотной кислоты оксид азота (II) синтезируют из простых веществ (электродуговой способ получения HNO_3):



Азотная кислота находит самое широкое применение для получения красителей, взрывчатых веществ, азотных удобрений, лекарств. Продукт нитрования целлюлозы используется в изготовлении целлюлоида, фотопленки. Наконец, в лабораторной практике азотная кислота и особенно ее смесь с соляной (так называемая царская водка) используются для перевода в растворимое состояние металлов (Au, Pt), не растворимых в других кислотах.

4.12. Дополнения

1. Название «азот» в переводе с греческого означает «безжизненный». Однако понимать это название следует лишь в том узком смысле, что азот не пригоден для дыхания. На самом деле азот — жизненно важный элемент, поскольку является неперменной составной частью всех белков и нуклеиновых кислот.

2. Энергетика химических связей, образуемых азотом, существенно отличается от таковой для других элементов по периодической системе. В качестве характерного примера в табл. 4.8 приведены некоторые параметры одинарных и кратных связей, образуемых атомами азота и углерода.

Таблица 4.8

Характеристики связей, образуемых атомами углерода и азота

Тип связи	Углерод—углерод		Азот—азот	
	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль	Длина связи, нм
Одинарная	347,2	0,154	164,2	0,140
Двойная	347,2+259,4	0,132	164,2+256,3	0,120
Тройная	347,2+259,4+ +230,1	0,120	164,2+256,3+ +525,1	0,109

Из табл. 4.8 следует, что для углерода энергия σ -связи (347,2 кДж/моль) существенно выше, чем π -связей (259,4 и 230,1 кДж/моль). Противоположная ситуация наблюдается для азота: энергия одинарной σ -связи (164,2 кДж/моль) значительно меньше, чем формируемых далее π -связей (256,3 и 525,1 кДж/моль). Объяснить этот факт можно, принимая во внимание разницу в длинах связей азот—азот и углерод—углерод. Поскольку радиус атомов азота меньше, чем углерода, связи азот—азот короче по сравнению со связями углерод—углерод. При более коротких расстояниях межатомное расталкивание выражено сильнее, поэтому σ -связь N—N менее проч-

ная, чем σ -связь C—C. Накопление электронной плотности в межъядерном пространстве в случае образования π -связей азот—азот энергетически выгодно, так как ослабляет межъядерное расталкивание на коротких расстояниях; по этой причине π -связи для азота более прочны, чем σ -связи. Для углерода длины связей больше, и здесь ослабление π -связей по сравнению с σ -связями обусловлено меньшим перекрытием р-орбиталей на более длинных расстояниях.

Таким образом, на коротких расстояниях π -связи оказываются более прочными, чем σ -связи (азот), а по мере увеличения межъядерного расстояния наблюдается ослабление π -связей, что характерно для соединений углерода.

Из-за большой прочности π -связей образование молекул N_2 , т. е. молекулярная форма существования простого вещества азота, энергетически гораздо более выгодно, чем образование твердого вещества, в котором атомы азота были бы связаны только σ -связями.

При переходе к кислороду межъядерное расстояние кислород—кислород снова возрастает до 0,121 нм (см. табл. 3.2), и энергия π -связи по сравнению с σ -связью, как и для углерода, понижается. Такая же ситуация наблюдается при переходе к третьему соседу азота по периодической системе — фосфору: для фосфора, как элемента третьего периода вследствие больших размеров атома, образование π -связей фосфор—фосфор нехарактерно.

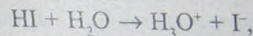
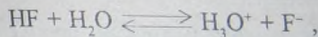
3. Из табл. 4.3 следует, что в ряду простых веществ мышьяк \rightarrow сурьма \rightarrow висмут значения $t_{пл}$ не увеличиваются, как это наблюдается для простых веществ галогенов и халькогенов, а уменьшаются. Если учесть, что при плавлении мышьяка, сурьмы и висмута разрывается часть межатомных связей, эти факты хорошо согласуются с уменьшением энергии связи в ряду молекул As_2 , Sb_2 и Bi_2 (150, 120 и 81 кДж/моль соответственно).

Несколько неожиданным образом изменяются значения температур кипения: при переходе от мышьяка к сурьме и висмуту $t_{кип}$ сначала возрастает, а затем уменьшается. Такая зависимость отражает сложный характер структурных изме-

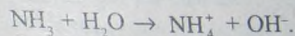
нений, происходящих при испарении мышьяка, сурьмы и висмута.

Существует еще одна «аномалия» свойств простых веществ элементов VA группы: удельное электрическое сопротивление в ряду мышьяк \rightarrow сурьма \rightarrow висмут не уменьшается (как ожидалось бы исходя из общих закономерностей усиления металлических свойств по группе), а возрастает.

4. При сопоставлении кислотно-основных свойств водных растворов галогеноводородов и аммиака возникает закономерный вопрос: почему в одном случае вода проявляет свойства основания, т. е. забирает протон у молекул галогеноводородов:



а во втором — свойства кислоты, т. е. отдает свой протон молекуле аммиака:

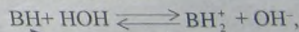


Возможность протекания того или иного процесса определяется, очевидно, величиной сродства молекулы к протону: если вода удерживает протон сильнее, чем растворяемое вещество, то молекулы этого вещества проявляют свойства кислоты, т. е. отдают протон молекуле воды:



где An^- — общее обозначение аниона (F^- , Cl^- , S^{2-} и т. п.).

Если же молекулы растворяемого вещества прочнее удерживают протон, то это вещество, забирая протон у воды, проявляет свойства основания:



где B — обозначение связанного с протоном атома или группы атомов.

Мерой сродства молекулы к протону может служить изменение энтальпии реакции присоединения протона; для некоторых молекул значения ΔH для такой реакции в газовой фазе приведены в табл. 4.9.

Значения энтальпий реакций присоединения
к некоторым молекулам

Молекула	ΔH , кДж/моль
NH_3	-880
H_2O	-690
HF	-572
HCl	-590
H_2S	-510

Видно, что вода прочнее удерживает протон, чем HF , HCl и H_2S (для воды абсолютное значение ΔH больше), поэтому водные растворы этих веществ — кислоты. Однако аммиак прочнее удерживает протон, чем вода, поэтому его водный раствор — основание. Причина столь высокого сродства к протону у аммиака заключается, по-видимому, в том, что в отличие от ионов F^- , Cl^- , S^{2-} и O^{2-} на азоте сосредоточена только одна неподеленная пара, поэтому протон, не испытывая стерических затруднений со стороны других неподеленных пар электронов, легко акцептирует единственную неподеленную пару электронов атома азота.

5. Изменения энтальпий образования и температур плавления оксидов элементов VA группы имеют свои особенности и приведены в табл. 4.10.

Из табл. 4.10 следует, что наиболее легкоплавки оксиды азота, для которых абсолютные значения $\Delta H_{\text{обр}}$ соответственно наименьшие. Наибольший энергетический эффект наблюдается при образовании оксидов фосфора, что обусловлено формированием прочных π -связей кислород-фосфор, причем $|\Delta H_{\text{обр}}|$ (P_2O_3) закономерно больше, чем $|\Delta H_{\text{обр}}|$ (P_2O_5). Температуры плавления оксидов фосфора, напротив, очень низкие, поскольку для них характерна молекулярная кристаллическая решетка. В целом для оксидов состава как $\text{Э}_2\text{O}_3$, так и $\text{Э}_2\text{O}_5$ наблюдается повышение $t_{\text{пл}}$ при переходе от азота к висмуту, что указывает на рост энергии кристаллической решетки по мере возрастания металлических свойств элементов.

Стандартные энтальпии образования
и температуры плавления оксидов
элементов VA группы состава $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$

Оксиды	N_2O_3	P_2O_3 (P_4O_6)	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	+49,4	-1640	-1335	-1417	-517
$t_{\text{пл}}$, °C	-102	24	315	655	817
с возгонкой					
Оксиды	N_2O_5	P_2O_5 (P_4O_{10})	As_2O_5	Sb_2O_5	Bi_2O_5
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	-43	-2984	-926	-1008	—
$t_{\text{пл}}$, °C	+32 с возгонкой	—	315	450	Разлагается при 160°C

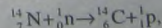
Энтальпии образования оксидов мышьяка, сурьмы и висмута изменяются немонотонно, что связано с неодинаковым типом их кристаллической решетки. Например, оксиды As_2O_3 и Sb_2O_3 имеют (как и P_2O_3) молекулярную решетку, а Bi_2O_3 — атомную. Из анализа данных для оксидов одного и того же элемента следует:

а) оксид Bi(V) неустойчив, т. е. степень окисления +5 для висмута нехарактерна;

б) для мышьяка и сурьмы $|\Delta H_{\text{обр}}|$ оксидов состава $\text{Э}_2\text{O}_3$ больше, чем оксидов состава $\text{Э}_2\text{O}_5$, т. е. оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ более устойчивы, а степень окисления +3 для этих элементов в целом более характерна, чем +5.

Можно, также, отметить, что при переходе от As к Sb $|\Delta H_{\text{обр}}|$ оксидов $\text{Э}_2\text{O}_3$ возрастает, что, как отмечалось ранее, свидетельствует о повышении в том же порядке устойчивости соединений со степенью окисления +3.

6. Нуклид азота $^{14}_7\text{N}$ играет важную роль в некоторых ядерных реакциях, протекающих в атмосфере; так, при взаимодействии его с нейтронами, возникающими в атмосфере под действием космических лучей:



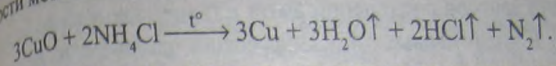
образуется радиоактивный нуклид $^{14}_6\text{C}$. Измерение радиоактивности этого изотопа углерода используется в археологии для определения возраста углеродсодержащих веществ.

7. Металлы d-семейства образуют нитриды, в которых атомы азота занимают полости в плотноупакованных решетках металлов (такие вещества называются соединениями внедрения). Подобные нитриды зачастую имеют нестехиометрический состав, химически инертны, обладают высокими твердостью и температурой плавления. Например, нитрид ванадия VN плавится при 2570°C и имеет твердость (по шкале Мооса) 9–10.

8. Высокая электроотрицательность элемента азота не согласуется с низкой химической активностью вещества азота. У некоторых изучающих химию данное обстоятельство вызывает удивление, тем более, что в случае галогенов (и этот факт хорошо запоминается) между химической активностью веществ и электроотрицательностью элементов наблюдается корреляция: фтор — самый электроотрицательный галоген и вообще — элемент, и простое вещество фтор — самый активный галоген и вообще простое вещество. Однако никакого противоречия здесь нет: химическая активность простых веществ зависит не от электроотрицательности изолированного атома, а от энергии связи атомов в молекуле (кристалле), прочности вновь образующихся связей. В случае азота энергия связи в молекуле высока и в результате азот как простое вещество малоактивен; для галогенов высокие значения электроотрицательности атомов согласуются с низкими энергиями связей в молекуле (фтор — самый электроотрицательный элемент, и энергия связи в молекуле F_2 одна из самых низких), поэтому простые вещества галогены — чрезвычайно химически активны.

Корреляцию между значением электроотрицательности и химической активностью можно проводить для свойств веществ в атомарном состоянии. В этом случае высокое значение электроотрицательности для атома азота согласуется с большей химической активностью вещества атомарного азота: так, атомарный азот уже при комнатной температуре реагирует с серой, фосфором, мышьяком и большинством металлов.

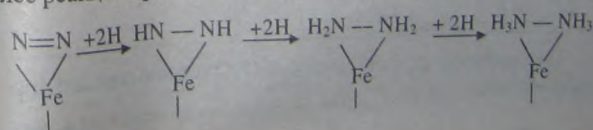
9. На восстановительной способности аммиака основано применение нашатыря NH_4Cl для очистки от оксидов поверхности металлов при их пайке:



10. Оксиды азота являются одними из основных загрязнителей атмосферы. В атмосферу они попадают при сгорании различных видов топлива на электростанциях, нефтеперерабатывающих заводах и т. д. Растворяясь в воде, они образуют азотную и азотистую кислоты, что приводит в конечном итоге к возникновению так называемых кислотных дождей. Кроме того, оксиды азота в атмосфере реагируют с радикальными продуктами окисления углеводородов озоном. В результате атмосфера загрязняется различными азотсодержащими органическими веществами.

11. Процесс превращения атмосферного (молекулярного) азота в форму, усвояемую растениями и животными, называется **связыванием** или **фиксацией** азота. Как уже упоминалось, в природе связывание азота обеспечивается действием электрических разрядов в атмосфере и работой азотобактерий. В последнее время ведутся интенсивные поиски комплексных соединений, с помощью которых можно было бы, например, синтезировать аммиак прямо из воздуха (что, кстати, и происходит в ряде растений). К сожалению, большинство комплексов металлов d-семейства с молекулярным азотом при разрушении выделяют его не в виде аммиака, а снова в форме молекулярного азота. Проблема фиксации атмосферного азота с помощью катализаторов при обычных условиях — одна из важнейших задач современной химии.

12. Суть гетерогенного катализа в реакции синтеза аммиака состоит в следующем. Вначале железо адсорбирует молекулы водорода и азота, при этом молекулы водорода распадаются на атомы, а связь в молекулах азота ослабляется. Далее реакция протекает приблизительно по такой схеме:



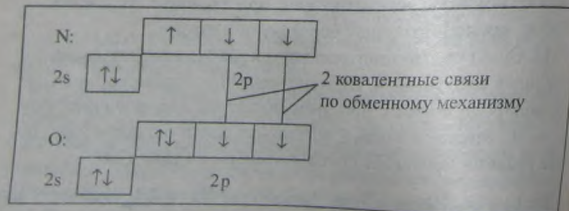
Образующиеся на поверхности катализатора молекулы аммиака выделяются молекулярным азотом, и процесс повторяется.

13. В природе существуют процессы, способствующие как убыли запасов соединений азота в почве, так и их восполнению. К числу первых относятся горение органических веществ, деятельность так называемых денитрифицирующих бактерий, гниение; в этих случаях азот из доступной для усвоения формы (нитраты) переходит в недоступную (молекулярный азот). Убыль азота восполняется электрическими разрядами в атмосфере (образуются оксиды азота, превращающиеся в конечном итоге в почве в нитраты), деятельностью азотобактерий, способных усваивать молекулярный азот (так называемые клубеньковые бактерии). Таким образом в природе совершается непрерывный круговорот азота. Однако вмешательство в этот процесс человека привело к дисбалансу обоих процессов вследствие интенсивного потребления азота сельскохозяйственными культурами. Поэтому для восполнения потерь связанного азота в почву необходимо вносить азотсодержащие удобрения.

14. Рассмотрим строение молекулы NO с позиций теории валентных связей.

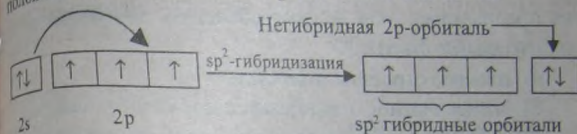
Поскольку в образовании связей в молекуле NO участвует в сумме нечетное число электронов (11) (5 от азота и 6 от кислорода), молекула NO должна содержать (и это подтверждается экспериментом) неспаренный электрон, т. е. являться свободным радикалом.

Образование связей в молекуле NO показано на следующей схеме:

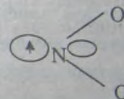


Таким образом, строение молекулы NO хорошо передает формула $\bullet\text{N}=\text{O}$.

15. При самом общем рассмотрении можно сделать вывод, что молекула NO_2 также должна быть свободным радикалом (суммарное число валентных электронов от трех атомов равно 17, т. е. нечетное). Эксперимент показывает, что величина валентного угла ONO равна 132° , а длина связи между атомами N и O имеет промежуточное значение между длиной одинарной связи и двойной. В рамках метода валентных связей строение молекулы NO_2 объясняют в предположении sp^2 -гибридизации орбиталей атома азота:



За счет двух гибридных орбиталей атом азота образует две σ -связи N—O, а на третьей гибридной орбитали располагается неспаренный электрон:



С участием неподеленной пары электронов атома азота (эта пара электронов находится на негибридной 2p-орбитали и ориентирована перпендикулярно к плоскости молекулы) и неспаренных электронов двух атомов кислорода формируется трехцентровая четырехэлектронная π -связь (рис. 4.14, волнистые линии):

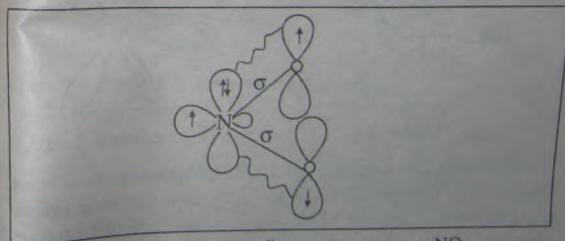
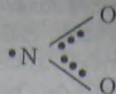


Рис. 4.14. Схема трехцентровой связи в молекуле NO_2

Таким образом, строение молекулы NO_2 можно представить как:



Здесь многоточия символизируют трехцентровую четырехэлектронную π -связь. Такая же модель используется для объяснения строения молекулы SO_2 (см. гл. 3).

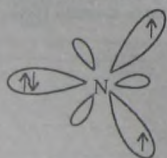
16. Какая бы модель образования связей в молекуле HNO_2 не предлагалась, она должна объяснять следующие экспериментальные факты:

- плоское строение молекулы;
- эквивалентность концевых связей азот—кислород;
- их промежуточный характер между одинарной и двойной связью азот—кислород;
- отличия свойств концевых связей от центральной связи азот—кислород.

Исходя из метода валентных связей, можно объяснить эти факты единственным образом, а именно вводя предположение об sp^2 -гибридизации атомных орбиталей азота.

Однако возникает вопрос: каким образом затем валентные электроны атома азота распределяются по орбиталям. Возможны следующие случаи:

1) гибридные орбитали заняты двумя неспаренными электронами и одной неподделенной парой электронов:



Модель 1

или



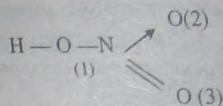
Модель 2

В этом случае один неспаренный электрон находится на негибридной $2p$ -орбитали атома азота, ориентированной перпендикулярно к плоскости, в которой расположены гибридные орбитали (для простоты гибридные орбитали показаны стрелкой):

IV группа (подгруппа азота)

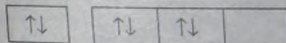


Модель 2 предполагает спаривание $2p$ -электронов в атоме O_{2p} , что ведет к неэквивалентности концевых связей азот—кислород:



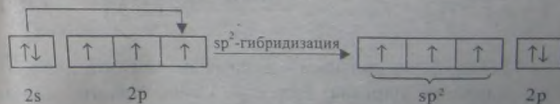
и противоречит эксперименту.

Модель 1 предполагает, что в атоме кислорода $\text{O}(1)$ $2p$ -электроны также спариваются:

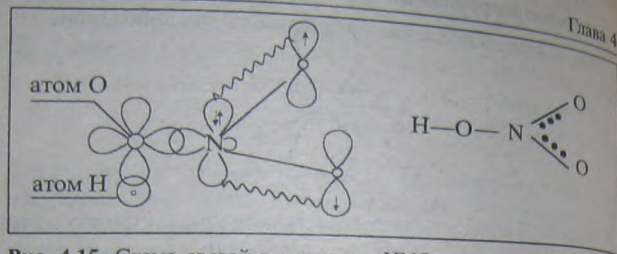


и на свободную $2p$ -орбиталь помещается неподделенная пара электронов атома азота. Однако и эта модель неприемлема, так как в данном случае атом $\text{O}(1)$ уже не способен образовывать связь с атомом H ;

2) наилучшим образом строение молекулы HNO_2 можно объяснить, предполагая, что все три sp^2 гибридные орбитали атома азота заняты неспаренными электронами, а неподделенная пара электронов ориентирована перпендикулярно к плоскости, содержащей гибридные орбитали:

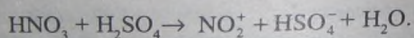


Строение молекулы легко понять, представив ее как комбинацию групп HO и NO_2 ; схема связей в NO_2 показана на рис. 4.14. Связь между группами NO_2 и HO осуществляется за счет неспаренных электронов атомов N и O , следова-

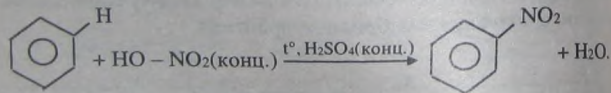
Рис. 4.15. Схема связей в молекуле HNO_3

тельно, строение молекулы HNO_3 можно передать схемой, приведенной на рис. 4.15 (волнистыми линиями показана четырехэлектронная трехцентровая связь между атомом азота и крайними атомами кислорода).

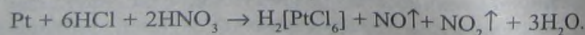
17. В органической химии реакции с участием азотной кислоты в основном проводят так, чтобы HNO_3 выступала не как окислитель, а как нитрующий агент, т. е. агент, вводящий в вещество нитрогруппу $-\text{NO}_2$. С этой целью вещество нитруется не чистой азотной кислотой, а ее смесью с концентрированной серной. Роль последней состоит в том, что она увеличивает концентрацию катиона нитроила NO_2^+ в реакциях нитрования:



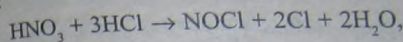
В реакциях с участием органических веществ строение азотной кислоты удобно представлять как $\text{HO}-\text{NO}_2^+$:



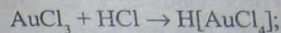
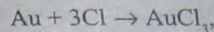
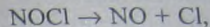
18. Еще более сильным окислителем, чем азотная кислота, является царская водка — смесь одного объема HNO_3 (конц.) и трех объемов HCl (конц.). Данная смесь растворяет даже золото и платину:



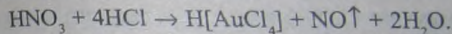
Для золота дадим более подробное описание процесса окисления:



нитрозилхлорид



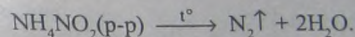
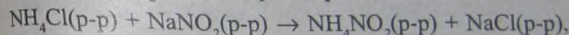
Суммарное уравнение следующее:



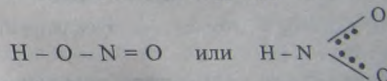
тетрахлороаурат (III) водорода

Роль окислителя золота выполняет атомарный хлор (молекулы нитрозилхлорида неустойчивы, и их роль в непосредственном окислении золота незначительна).

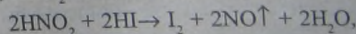
19. Термическое разложение нитрита аммония протекает довольно энергично и небезопасно. На практике для получения азота смешивают концентрированные водные растворы NH_4Cl и NaNO_2 и полученный раствор подогревают. Разложение NH_4NO_2 в этом случае протекает спокойно:



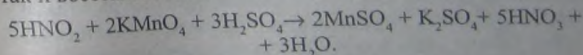
20. Азотистая кислота HNO_2 — электролит средней силы, строение молекул передается структурами:



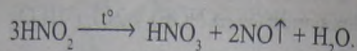
Поскольку степень окисления азота в кислоте промежуточная (+3), HNO_2 обладает свойствами как окислителя:



так и восстановителя:

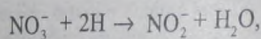


При нагревании азотистая кислота сравнительно легко диспропорционирует:



Соли азотистой кислоты называются **нитритами** и, подобно азотистой кислоте, в окислительно-восстановительных реакциях могут проявлять свойства как окислителей, так и восстановителей. В небольших дозах нитриты безвредны (например, их используют при изготовлении колбасных изделий), однако в больших — ядовиты.

21. В реакциях HNO_3 (разб.) с участием активных металлов необычно не то, что выделяется водород, а то, что его образуется сравнительно мало (сравните аналогичные реакции с разбавленной серной кислотой, в которых водород выделяется почти количественно). Дело в том, что в присутствии нитрат-иона атомарный водород в значительной степени расходуется на восстановление аниона NO_3^- (реакция протекает кинетически легко из-за плоского строения нитрат-иона):



и только часть его рекомбинирует с образованием молекулярного водорода

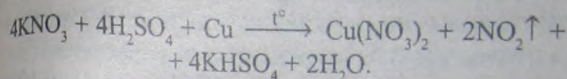


Восстановление тетраэдрического сульфат-иона SO_4^{2-} кинетически затруднено, в этом случае превалирует процесс рекомбинации атомов H.

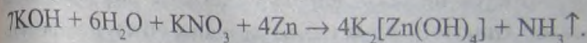
22. Температура по-разному влияет (и это важно помнить) на окислительные свойства HNO_3 , с одной стороны, и на глубину ее восстановления — с другой. Окислительные свойства возрастают с повышением температуры, а глубина восстановления усиливается с ее уменьшением. Это хорошо объясняется соответствующим изменением содержания активного участника окислительного процесса — оксида азота (IV): с ростом температуры из-за разложения кислоты его содержание увеличивается, а с ее уменьшением — падает.

Воплотому в опытах с разбавленной HNO_3 и активными металлами образование водорода надежно фиксируется при исследовании холодных растворов кислоты.

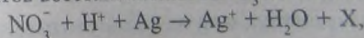
23. Для определения нитрат-иона NO_3^- в пробирку помещают немного исследуемого вещества, добавляют медных тружечек, приливают концентрированную серную кислоту и нагревают. О присутствии иона NO_3^- свидетельствует появление бурого газа NO_2 ; в случае, например, нитрата калия процесс можно описать уравнением:



С этой же целью используют реакцию восстановления нитратов в щелочной среде активными металлами с выделением аммиака, который определяют по запаху или по влажной лакмусовой бумаге:



24. На примере реакций азотной кислоты с металлами можно проследить влияние термодинамических и кинетических параметров реакции на возможность образования тех или иных продуктов. Напомним, что, согласно термодинамике, реакция возможна, если для нее изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG отрицательно, т. е. $\Delta G < 0$. Для случая взаимодействия серебра со стандартным раствором HNO_3 (концентрация 1 моль/л, массовая доля 6%) были рассчитаны [26] значения ΔG для реакций образования различных продуктов восстановления HNO_3 по схеме:



где X — один из продуктов восстановления иона NO_3^- .

Продукт восстановления	ΔG , кДж
NO_2	0
HNO_2	-27
NO	-47
$1/2\text{NO}_2$	-124
$1/2\text{N}_2$	-212
NH_4^+	-46

Отсюда видно, что аммиак в данном случае не может образоваться ($\Delta G > 0$), а термодинамически выгодно образование N_2 (ΔG наиболее отрицательно). На практике, однако, основным продуктом восстановления разбавленной азотной кислоты серебром является оксид азота (II). Дело в том, что выделение NO наиболее вероятно с позиций кинетики, так как растворимость оксида азота (II) в разбавленном растворе HNO_3 очень мала (4,7 мл на 100 мл H_2O при $20^\circ C$), и он не может удержаться в растворе и подвергаться дальнейшему восстановлению. Напротив, растворимость NO_2 в таком растворе высока, поэтому оксид азота (IV) не выделяется, а подвергается дальнейшему восстановлению.

В концентрированных растворах HNO_3 растворимость NO_2 очень мала, поэтому он и выделяется из раствора в качестве основного продукта.

Данные по термодинамике реакции азотной кислоты с серебром позволяют ответить на вопрос: в чем же причина многообразия продуктов восстановления HNO_3 в ее реакциях с металлами. Дело в том, что взаимодействие металлов с HNO_3 протекает, во-первых, ступенчатого, и, во-вторых, термодинамически разрешены практически все стадии восстановления азотной кислоты ($\Delta G < 0$), за исключением образования NH_3 или H_2 в реакциях с неактивными металлами. Относительное содержание продуктов восстановления азотной кислоты в их смеси в случае параллельного протекания нескольких процессов контролируется только кинетически и во многом зависит от растворимости продукта в реакционной среде.

25. В случае молекул с трех- и более центровыми связями (озон, оксид азота (IV) и азотная кислота, бензол и т. п.) нередко встает вопрос о численном значении валентности атомов, объединенных такими связями. Не вызывает сомнения, что значение валентности должно определяться на основании числа образованных атомом связей. Однако важно установить следующее: во-первых, каких связей — только двухэлектронных и двухцентровых или многоэлектронных многоцентровых тоже; во-вторых, можно ли, например, счи-

тать атом азота в азотной кислоте четырехвалентным, тем самым отождествляя единицу валентности как с одной двухэлектронной двухцентровой связью, так и с одной многоэлектронной многоцентровой связью? Мы отвечаем на этот вопрос отрицательно.

Следует признать, что к настоящему времени отсутствуют общепринятые правила численного определения валентности. Поэтому в такой ситуации данная проблема требует выработки соглашения между отдельными школами химиков. Одни предлагают определять валентность с привлечением сложнейших квантово-химических расчетов, так что приводимые ими математические выкладки становятся понятными лишь узкому кругу специалистов, а само понятие валентности теряет привычную для химиков наглядность. Другие предлагают возродить старые представления о положительной и отрицательной валентности (например, считать, что в азотной кислоте валентность атома азота равна +5), фактически низводя тем самым это важное в методике преподавания химии понятие до уровня степени окисления.

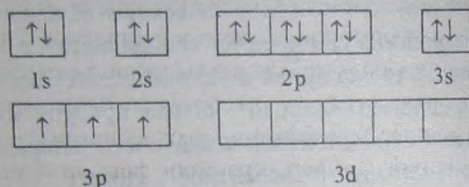
Авторы настоящего пособия придерживаются третьей точки зрения, согласно которой понятие «валентность» в методике преподавания химии следует сохранить, однако оставить за ним то его узкое значение, которое изначально сформировалось в рамках классической теории валентных связей, и не пытаться заключить в рамки этого понятия все новейшие открытия в области химической связи (в противном случае каждая вновь возникающая теория исчезнет под натиском новых экспериментальных данных). Иными словами, на наш взгляд, пользоваться понятием «валентность» следует только в случае простых молекул, строение которых можно хорошо описать двухэлектронными двухцентровыми связями (N_2 , NH_3 , CH_4 , H_2O и т. п.), и считать численное значение валентности равным числу двухэлектронных двухцентровых связей.

4.13. Фосфор

4.13.1. Общая характеристика элемента и простого вещества

P	15
30,9738	
Фосфор	
$3s^2 3p^3$	

Элемент фосфор — химический знак P, атомный номер 15, относительная атомная масса $A_r(P) = 30,9738$ (в химических расчетах округляется до 31). Электронная конфигурация атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, по атомным орбиталям электроны распределяются следующим образом:



В природе элемент фосфор представлен только одним нуклидом $^{31}_{15}\text{P}$, т. е. фосфор — изотопно-чистый элемент. Массовая доля фосфора в земной коре составляет примерно 0,090% (12-е место по распространенности), а мольная доля — 0,052% (13-е место).

В отличие от соседнего элемента по подгруппе, азота, фосфор в природе в свободном виде не встречается, поскольку химически гораздо более активен. Важнейшие природные минералы фосфора: **фосфорит**, основную часть которого составляет ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и **апатит** $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, где X — фтор, реже хлор или гидроксогруппа.

Подобно азоту, фосфор — жизненно важный элемент (академик А.Е. Ферсман назвал фосфор «элементом жизни и мысли»). Организм взрослого человека содержит более 1 кг фосфора, основная масса которого сосредоточена в костной ткани в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ и различных органических соединений. В зубной эмали фосфор находится главным образом в форме фторапатита $\text{Ca}_5(\text{F})(\text{PO}_4)_3$. В составе ортофосфат-иона PO_4^{3-} фосфор на-

ходится в нуклеиновых кислотах, отвечающих за хранение и передачу генетической информации в живой клетке.

Как уже отмечалось, для элементов, расположенных в периодической системе ниже второго периода, образование π -связей за счет перекрывания p-орбиталей (π_{p-p} -связи) не характерно. По этой причине дополнить внешнюю электронную оболочку до устойчивой восьмизлектронной атом фосфора может посредством образования трех σ -связей. Энергия σ -связи p-p для фосфора (200 кДж/моль) значительно больше, чем для азота, поэтому образование структур, в которых атомы фосфора соединены между собой только одинарными связями, — процесс энергетически выгодный. Такие связи можно сформировать либо в составе изолированных молекул, либо образуя бесконечные плоскости атомного строения. Соответственно для фосфора существуют различные аллотропные модификации, важнейшими из которых являются белый фосфор, красный фосфор и черный фосфор.

Белый фосфор — мягкое воскоподобное вещество белого (светло-желтого) цвета молекулярного строения: в узлах кристаллической решетки белого фосфора расположены молекулы P_4 , в которых каждый данный атом фосфора связан с тремя соседними только σ -связями, образованными за счет перекрывания 3p-орбиталей (рис. 4.16, а).

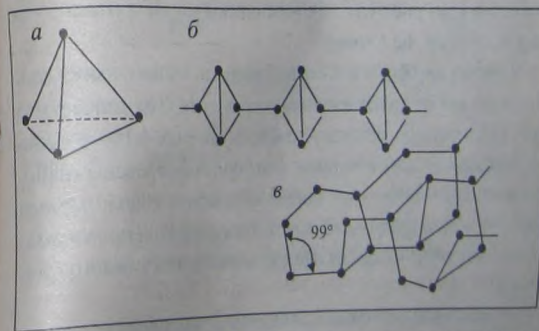


Рис. 4.16. Строение молекул P_4 (а) и фрагменты кристаллических решеток красного (б) и черного (в) фосфора

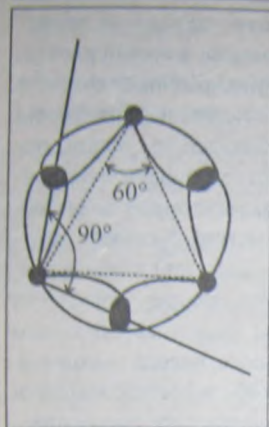


Рис. 4.17. Перекрывание 3p-орбиталей в молекуле белого фосфора

В молекуле белого фосфора не совпадают между собой значения валентного угла (60°) и угла, под которым расположены 3p-орбитали в атоме фосфора (90°). В результате перекрывание 3p-орбиталей осуществляется не строго по линии, соединяющей ядра атомов Р, а под некоторым углом к ней (рис. 4.17).

Такое перекрывание орбиталей ведет к ослаблению связей Р-Р, вследствие чего белый фосфор — самая реакционно-способная модификация: уже при 50°C белый фосфор воспламеняется на воздухе (красный — только при $t = 250^\circ\text{C}$). Белый фосфор медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре, и этот экзотермический процесс сопровождается выделением энергии в виде света (свечение фосфора в темноте). Белый фосфор — сильный яд.

Красный фосфор — полимерное вещество атомного строения (см. рис. 4.16, б); химически менее активен, чем белый фосфор, не ядовит.

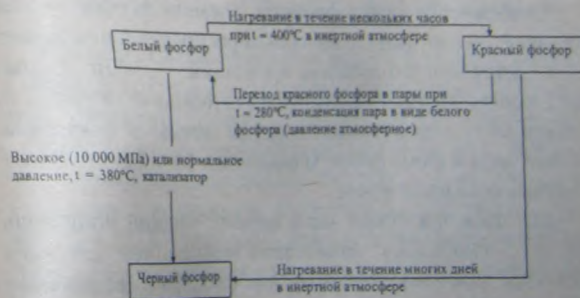
Черный фосфор — тоже полимер, не ядовит, имеет слоистую атомную кристаллическую решетку, напоминающую кристаллическую решетку графита (см. рис. 4.16, в), только отдельные слои в черном фосфоре гофрированы (напоминают лист шифера) и соединены между собой; черный фосфор, как и графит, обладает электрической проводимостью, его химическая активность ниже, чем у белого фосфора.

Различия в строении кристаллических решеток ведут к отличию физических свойств аллотропных модификаций фосфора (табл. 4.11).

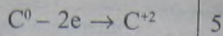
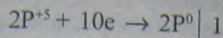
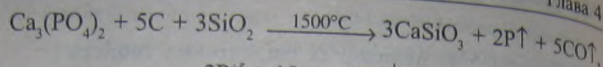
Сравнение некоторых физических свойств аллотропных модификаций фосфора

Свойство	Модификация		
	Белый фосфор	Красный фосфор	Черный фосфор
Окраска	Белая или светло-желтая	От красной до фиолетовой	Серо-черная
Запах	Чесночный	Не имеет	Не имеет
Степень твердости	Воскообразный	Твердый	Относительно мягкий
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	44	Плавятся только при повышенном давлении; выше 280°C переходят в пары белого фосфора	
Растворимость	Плохая в воде, хорошая в CS_2 , этаноле	Практически нерастворимы	
Плотность, г/см^3	1,8	2,0–2,3	2,7

Под действием давления и (или) температуры аллотропные модификации фосфора взаимопревращаемы:

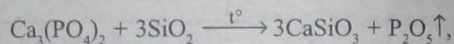


В промышленности белый фосфор получают из фосфоритов или апатитов, нагревая их без доступа воздуха с углем и песком:

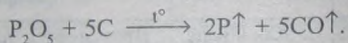


Полученную газообразную смесь оксида углерода (II) и белого фосфора пропускают в воду, при этом белый фосфор конденсируется.

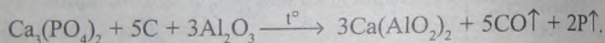
Данный процесс имеет две стадии. Вначале оксид кремния (IV) вытесняет из ортофосфата кальция более летучий оксид фосфора (V):



затем уголь восстанавливает оксид фосфора (V) до свободного фосфора:



Вместо оксида кремния можно использовать тугоплавкий оксид алюминия:



4.13.2. Химические свойства фосфора

Особенности химии фосфора. Элемент фосфор — электронный аналог азота, с подобным распределением валентных электронов по атомным орбиталям — $3s^2 3p^3$. Однако химические свойства фосфора значительно отличаются от химии азота, что объясняется двумя главными факторами: появлением в атоме фосфора вакантных 3d-орбиталей и возрастанием радиуса атома.

Для фосфора сумма пяти первых энергий ионизации (17051,5 кДж/моль) значительно меньше, чем для азота (25746,2 кДж/моль). Поэтому для фосфора в соединениях степень окисления +5 наиболее характерна; вещества, в которых степень окисления фосфора меньше, ведут себя как восстановители, тогда как соединения со степенью окисления +5 окислителями в растворах (в отличие от подобных

соединений азота) не являются. Этим же объясняется большая устойчивость кислородных соединений фосфора по сравнению с таковыми для азота. Так как неметаллические свойства фосфора выражены слабее, чем азота, степень окисления -3 для фосфора, наоборот, менее характерна, чем для азота; в результате водородные соединения фосфора менее стабильны, чем водородные соединения азота.

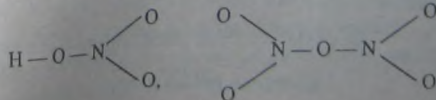
Из-за наличия вакантных 3d-орбиталей валентные возможности фосфора богаче, чем у азота. При возбуждении одного из спаренных 3s-электронов на вакантную 3d-орбиталь у фосфора появляется возможность образовать пять ковалентных связей по обменному механизму. Кроме того, вакантные 3d-орбитали могут участвовать в образовании ковалентных связей по донорно-акцепторному механизму. В результате валентность фосфора повышается до шести (PF_6^- , PCl_6^-). Напомним, что максимальная валентность азота в соединениях равна четырем.

На склонность фосфора к образованию полимерных структур уже указывалось; отметим еще способность фосфора к образованию π -связей за счет переноса неподеленных пар электронов партнера на вакантные 3d-орбитали фосфора (π_{p-d} -связь):



Роль таких связей особенно велика в соединениях фосфора с кислородом; связи Р—О отличаются особой прочностью, поэтому соединения фосфора с кислородом очень многообразны.

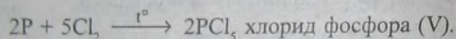
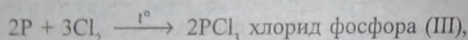
Размеры атома фосфора существенно больше, чем азота, поэтому координационное число (к. ч.) фосфора в соединениях с кислородом возрастает до четырех (см. рис. 4.19, б, 4.20). В случае азота максимальное координационное число его в соединениях с кислородом не превышает трех:



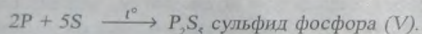
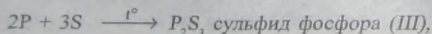
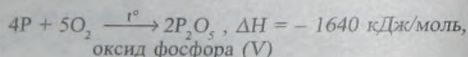
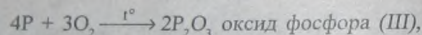
Химические свойства всех аллотропных модификаций фосфора одинаковы, различия касаются только их химической активности. Поскольку реакции с белым фосфором протекают очень бурно и он ядовит, на практике предпочитают работать с красным фосфором.

Фосфор-восстановитель. Величина относительной электроотрицательности фосфора (2,10) меньше, чем у таких неметаллов, как галогены, кислород, азот, углерод и сера. Поэтому восстановительные свойства для фосфора более характерны, чем окислительные. Приведем примеры реакций фосфора с различными простыми веществами, в которых фосфор является восстановителем.

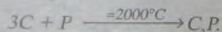
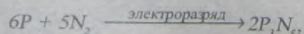
С галогенами (Г) фосфор в зависимости от количественного соотношения между реагентами образует соединения состава PG_3 или PG_5 (кроме PI_5):



Разные по составу продукты образуются также при взаимодействии фосфора с кислородом и серой. Реакции фосфора с кислородом сильно экзотермичны (в сравнении с аналогичной реакцией для азота), что объясняется образованием прочных связей фосфор—кислород:

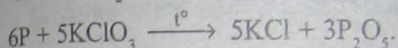
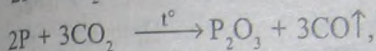
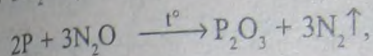
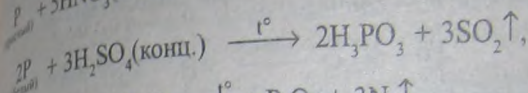
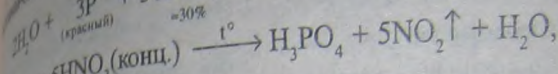
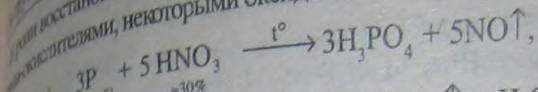


С азотом и углеродом фосфор реагирует в очень жестких условиях:



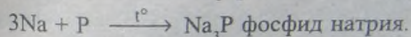
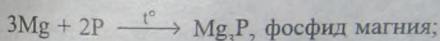
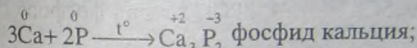
соединения (подгруппа азота)

В реакции восстановления фосфор выступает и в реакциях с окислителями, некоторыми оксидами, бертолетовой солью:

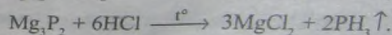
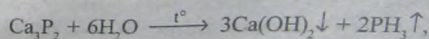


С кислотами-неокислителями (соляная, серная разбавленная и т. п.) фосфор не взаимодействует.

Фосфор-окислитель. Окислительные свойства фосфор проявляет в реакциях с металлами; полученные бинарные соединения относятся к классу **фосфидов**. Степень окисления фосфора в фосфидах минимальна и равна -3 :

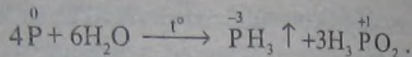
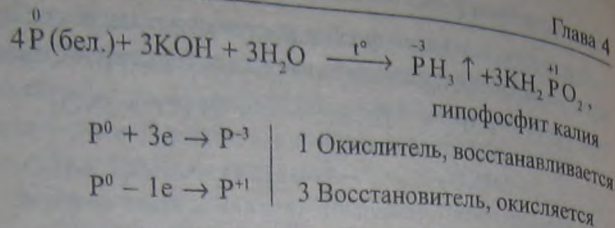


Подобно нитридам фосфиды металлов s-семейства разлагаются водой, а также кислотами; при этом выделяется фосфин (один из способов получения PH_3):



Фосфиды металлов d-семейства являются соединениями переменного состава, по отношению к воде и кислотам устойчивы.

Реакции диспропорционирования с участием фосфора. Для фосфора (особенно белой аллотропной модификации) возможны реакции диспропорционирования, т. е. такие реакции, в которых атомы фосфора выполняют одновременно функции окислителя и восстановителя:



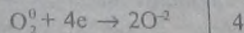
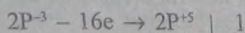
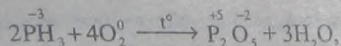
В этих реакциях образуется фосфорноватистая кислота H_3PO_2 или ее соль (гипофосфиты). Приведенные реакции также используются для получения фосфина.

4.14. Фосфин

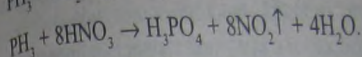
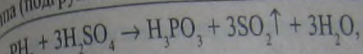
Фосфин PH_3 — бесцветный газ (в обычных условиях), ядовит, с характерным чесночно-рыбным запахом. Аналог аммиака, однако от последнего отличается физическими и химическими свойствами. Поскольку степень окисления фосфора в PH_3 принимается равной -3 , фосфин можно назвать фосфидом водорода.

Молекула фосфина гораздо менее полярна, чем молекула аммиака; водородные связи между молекулами фосфина или фосфина и воды не образуются, поэтому фосфин гораздо хуже, чем аммиак, растворяется в воде, химических соединений с ней не образует.

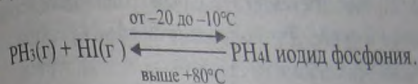
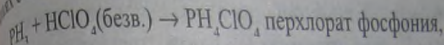
Энергия связи $\text{P}-\text{H}$ (321,9 кДж/моль) существенно меньше, чем связи $\text{N}-\text{H}$ (388,7 кДж/моль), поэтому фосфин менее устойчив, чем аммиак; в частности, при 150°C фосфин на воздухе самовоспламеняется:



Восстановительные свойства фосфин проявляет также в реакциях с концентрированными серной и азотной кислотами:



Основные свойства фосфина выражены гораздо слабее, чем аммиака. Поэтому фосфин не реагирует с водой с образованием иона фосфония PH_4^+ — аналога иона аммония NH_4^+ . Основные свойства фосфин проявляет только в реакциях с сильными кислотами:



В соответствии с теорией валентных связей ослабление основных свойств при переходе от NH_3 к PH_3 можно объяснить так: в аммиаке неподеленная пара электронов находится на sp^3 гибридной орбитали, ориентирована на перифе-

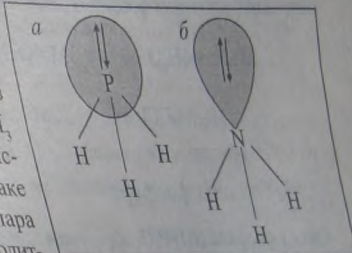
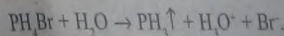


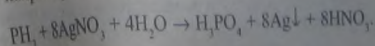
Рис. 4.18. Распределение электронной плотности на атоме P в фосфине (а) и атоме N в аммиаке (б)

рию молекулы и, следовательно, доступна для взаимодействия с акцепторами электронов. В случае фосфина неподеленная пара электронов находится на атомной $3s$ -орбитали и менее доступна для взаимодействия с акцептором (рис. 4.18).

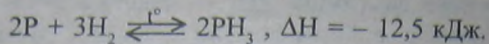
В воде соли фосфония полностью гидролизуются (соли аммиака — частично):



Восстановительные свойства фосфина выражены настолько сильно, что он восстанавливает соли некоторых металлов, например соли Ag^+ :

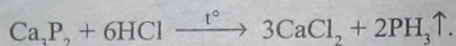
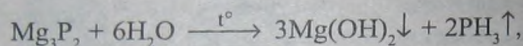


Для получения фосфина реакция прямого синтеза из простых веществ непригодна, поскольку взаимодействие фосфора с водородом с заметной скоростью протекает лишь при температуре выше 350°C; реакция слабоэкзотермична и обратима, выход фосфина не превышает долей процента:



Ситуация существенно не изменяется при использовании повышенных давлений: при 350°C и $20 \cdot 10^3$ Па выход фосфина PH_3 повышается до 2%, однако равновесие устанавливается за 6 суток. Для получения фосфина реакция между простыми веществами на практике не используется.

Наиболее распространенные способы получения фосфина основаны на разложении фосфидов металлов водой или кислотами:



4.15. Оксиды фосфора

Оксид фосфора (III) P_2O_3 образуется при медленном окислении фосфора кислородом или при взаимодействии фосфора с недостатком кислорода. Истинный состав оксида фосфора (III) отвечает формуле P_4O_6 * (рис. 4.19, а).

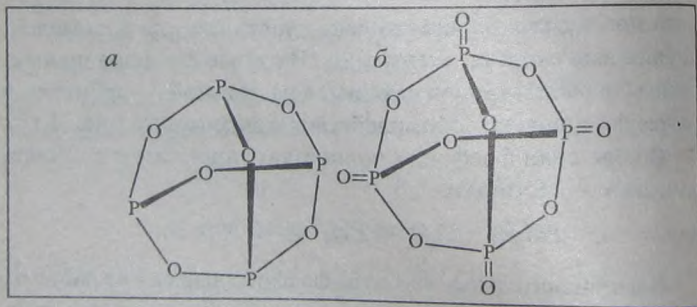
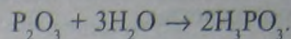


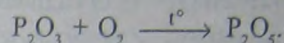
Рис. 4.19. Строение молекул P_2O_3 (а) и P_2O_5 (б)

* Запись состава молекул в упрощенной форме — достаточно распространенный прием ($S_8 \rightarrow S$; $P_4 \rightarrow P$, а также $P_4O_6 \rightarrow P_2O_3$; $P_4O_{10} \rightarrow P_2O_5$).

При взаимодействии с водой на холоде оксид фосфора (III) образует фосфористую кислоту H_3PO_3 :

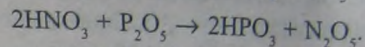
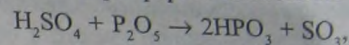


Оксид фосфора (III) окисляется до оксида фосфора (V):

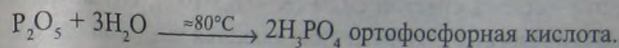


Оксид фосфора (V) P_2O_5 — белый рыхлый порошок, истинный состав отвечает формуле P_4O_{10} . Строение молекул P_4O_{10} показано на рис. 4.19, б. Получают оксид фосфора (V) взаимодействием простых веществ при избытке кислорода.

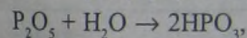
Оксид фосфора (V) эффективно поглощает воду, в связи с чем используется как осушитель газов и для получения кислотных оксидов из соответствующих кислот. При этом образуется также метафосфорная кислота HPO_3 :



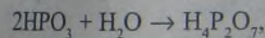
При растворении P_2O_5 в горячей воде практически сразу же образуется ортофосфорная кислота:



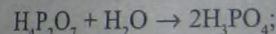
Если же растворять оксид фосфора (V) в холодной воде, то вначале получают метафосфорную кислоту HPO_3 :



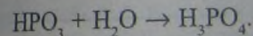
которая со временем, через стадию образования дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$:



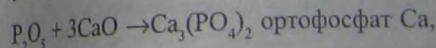
превращается в ортофосфорную кислоту:



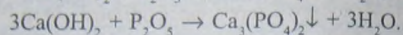
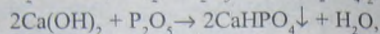
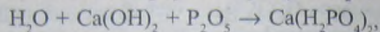
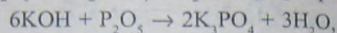
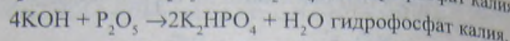
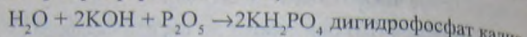
суммарно запишем:



Оксид фосфора — типичный кислотный оксид; он взаимодействует также с основными оксидами:



со щелочами (в зависимости от соотношения количества щелочи и оксида образуются средние или кислые соли ортофосфорной кислоты):



4.16. Фосфорные кислоты

Для фосфора известно много кислородсодержащих кислот, из которых кратко рассмотрим свойства фосфорноватистой, фосфористой, дифосфорной кислот, а более подробно — ортофосфорной кислоты. Строение молекул этих кислот упрощенно показано на рис. 4.20.

Фосфорноватистая кислота H_3PO_2^* не имеет ангидрида; это кислота средней силы ($K = 8,5 \cdot 10^{-2}$). Несмотря на наличие трех атомов в молекуле, является кислотой одноосновной, так как только один атом Н непосредственно связан с кислородом (см. рис. 4.20, а).

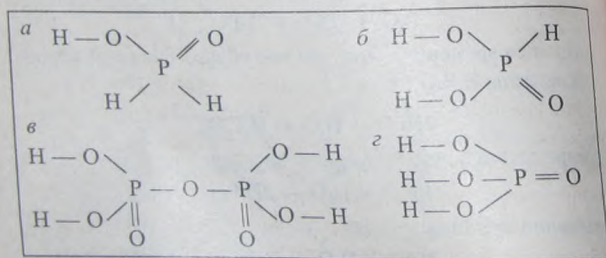
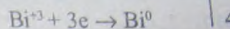
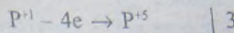
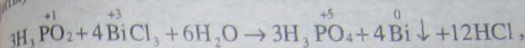


Рис. 4.20. Строение молекул фосфорноватистой (а), фосфористой (б), дифосфорной (в) и ортофосфорной (г) кислот

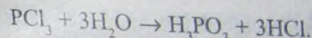
* Данную кислоту называют также **фосфиновой**, а ее соли — **фосфитами**.

Фосфорноватистая кислота образуется при взаимодействии фосфора с водой; сама кислота и ее соли (гипофосфиты) — сильные восстановители за счет P^{+1} :

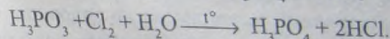
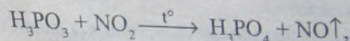


Фосфористая кислота H_3PO_3^* — кислота средней силы ($K = 8 \cdot 10^{-3}$), несколько слабее фосфорноватистой. Кислота двухосновная, так как только два атома Н непосредственно связаны с кислородом (см. рис. 4.20, б), поэтому состав основной кислоты часто изображают формулой $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$.

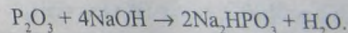
Фосфористая кислота образуется при растворении оксида фосфора (III) в холодной воде, при гидролизе тригалогенидов фосфора:



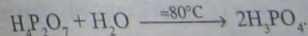
Подобно P_2O_3 , фосфористая кислота обладает восстановительными свойствами:



Ее соли (фосфиты) получают взаимодействием P_2O_3 со щелочами:



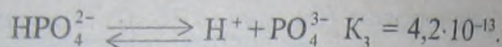
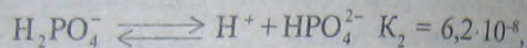
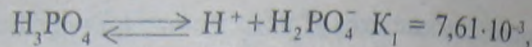
Дифосфорная (пирофосфорная) кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^{+5}$ — кислота средней силы ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$), несколько сильнее ортофосфорной. Из рис. 4.20, в видно, что эта кислота — четырехосновная; известны ее как кислые ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — дигидродифосфат натрия), так и средние ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ — дифосфат калия) соли. При соприкосновении с водой дифосфорная кислота постепенно переходит в ортофосфорную, процесс ускоряется при нагревании ($\approx 80^\circ\text{C}$) раствора:



* Данную кислоту называют также **фосфоновой**, а ее соли — **фосфонатами**.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 — твердое вещество белого цвета при обычных условиях, $t_{\text{пл}} = 42^\circ\text{C}$, с водой смешивается в любых соотношениях. В молекуле H_3PO_4 все три атома Н связаны непосредственно с кислородом, поэтому эта кислота трехосновная (рис. 4.20, з).

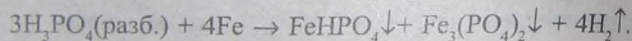
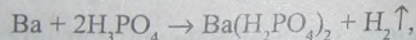
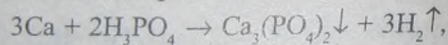
Как трехосновная кислота H_3PO_4 диссоциирует по трем стадиям, т. е. ступенчато:



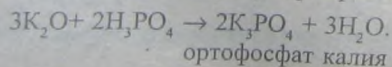
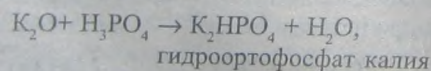
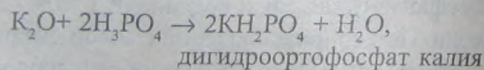
Каждая последующая стадия диссоциации менее эффективна по сравнению с предыдущей, поэтому в водном растворе ортофосфорной кислоты преобладают анионы H_2PO_4^- . По первой ступени H_3PO_4 является кислотой средней силы, по второй — слабой, а по третьей — очень слабой.

Ортофосфорная кислота обладает многими типичными свойствами кислот:

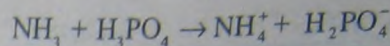
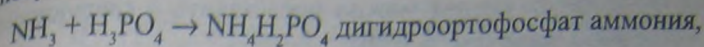
1. Реагирует с металлами, расположенными в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. При этом образуются кислые или средние соли ортофосфорной кислоты и выделяется водород:



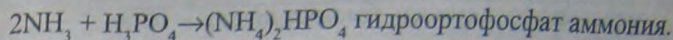
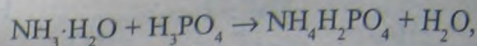
2. Реагирует с основными оксидами с образованием средних или кислых солей:



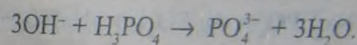
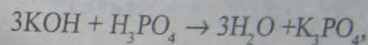
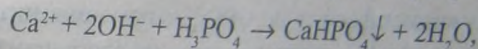
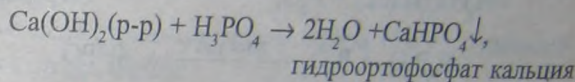
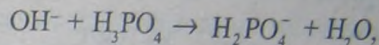
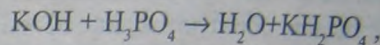
3. При взаимодействии с аммиаком или его водными растворами образует соли аммония. При этом, однако, нельзя получить среднюю соль аммония из-за ее полного гидролиза:



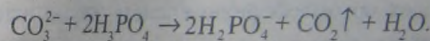
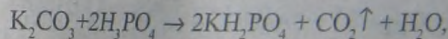
или



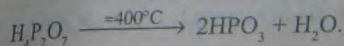
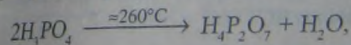
4. Взаимодействует со щелочами, образуя средние или кислые соли:



5. Ортофосфорная кислота сильнее, чем угольная, хлорноватистая, сероводородная, кремниевая, поэтому вытесняет перечисленные кислоты из их солей:

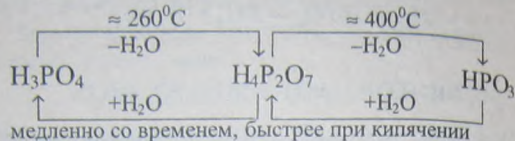


К числу специфических свойств ортофосфорной кислоты можно отнести ее постепенное обезвоживание при сильном нагревании с образованием сначала дифосфорной, а затем метафосфорной кислот:

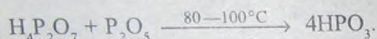
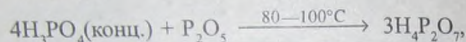


Данный процесс обратный переходу HPO_3 в H_3PO_4 при слабом нагревании.

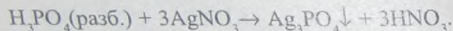
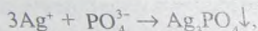
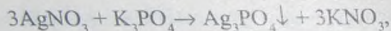
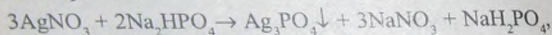
Таким образом, схему взаимных превращений некоторых фосфорных кислот можно представить в следующем упрощенном виде (см. § 4.20):



Если при обезвоживании H_3PO_4 переходит в $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и затем — в P_2O_5 , то, напротив, при растворении P_2O_5 в горячей ортофосфорной кислоте образуются дифосфорная и метафосфорные кислоты:

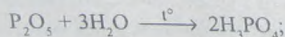


Обнаруживают фосфат-ион PO_4^{3-} с помощью нитрата серебра. Осадок Ag_3PO_4 желтого цвета, не растворим в слабых кислых средах:

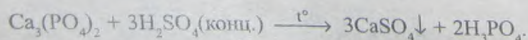


Получают ортофосфорную кислоту двумя основными способами:

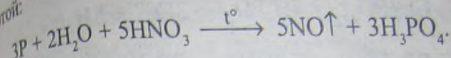
1) растворением оксида фосфора (V) в воде при нагревании:



2) взаимодействием ортофосфата Ca с концентрированной серной кислотой:



в лаборатории небольшие количества ортофосфорной кислоты можно получить окислением фосфора 30%-й азотной кислотой:



4.17. Соли ортофосфорной кислоты

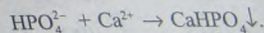
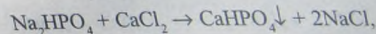
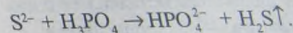
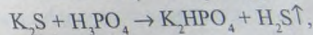
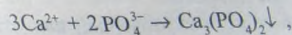
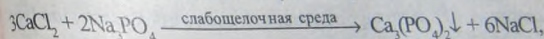
Трехосновная ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует как кислые (ортофосфаты), так и кислые (дигидроорто- и гидродифосфаты) соли. Часто в названии солей и самой ортофосфорной кислоты слово «орто» опускают.

Соли ортофосфорной кислоты можно получить несколькими способами, большинство из которых описано выше:

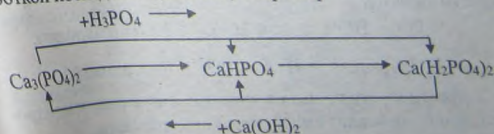
а) взаимодействием ортофосфорной кислоты с металлами, основными оксидами, щелочами, аммиаком или его водным раствором;

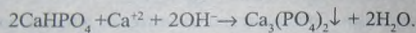
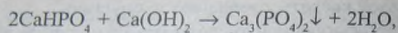
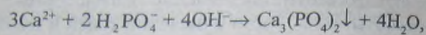
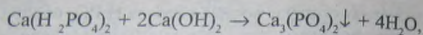
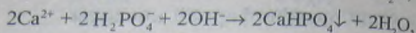
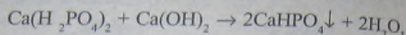
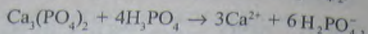
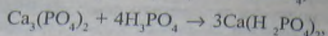
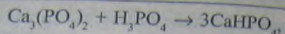
б) взаимодействием оксида фосфора (V) с основными оксидами или щелочами;

в) по реакциям обмена соль₁ + соль₂ или соль + кислота:



Перевод средних солей H_3PO_4 в кислые достигается действием кислоты; кислые соли превращаются в средние обработкой последних щелочью, например:





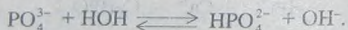
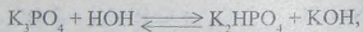
Соли ортофосфорной кислоты сильно различаются по растворимости:

а) из средних солей растворимы только ортофосфаты щелочных металлов (кроме лития);

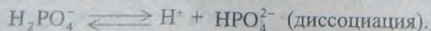
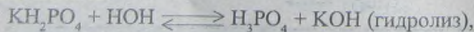
б) большинство дигидрофосфатов в воде растворимы;

в) для гидрофосфатов хорошо растворимы соли тех же катионов, что и для фосфатов, т. е. щелочных металлов (кроме лития), а также аммония.

Растворимые соли ортофосфорной кислоты гидролизуются, причем наиболее сильно — средние соли. В случае гидрофосфатов щелочных металлов реакция раствора щелочная, для фосфатов — сильнощелочная:

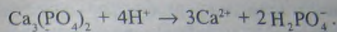


Однако для дигидрофосфатов активных металлов реакция раствора кислая из-за диссоциации кислого кислотного остатка кислоты:

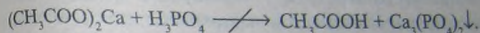
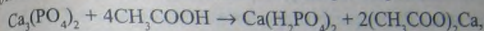


Эффективность процесса диссоциации выше, чем гидролиза, что и объясняет кислую реакцию раствора.

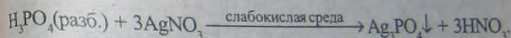
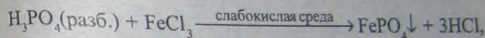
Не растворимые в воде ортофосфаты и гидрофосфаты в кислой среде постепенно превращаются в более растворимые дигидрофосфаты (именно поэтому фосфоритную муку, основной частью которой является $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в качестве удобрения лучше использовать на кислых почвах):



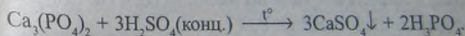
По этой же причине большинство ортофосфатов растворяется даже в слабых кислотах (например, уксусной) и соответственно не осаждается из кислых растворов:



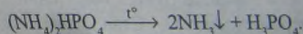
Исключения составляют только ортофосфаты Ag, Pb и Fe (желтые), которые не растворимы в разбавленных сильных кислотах:



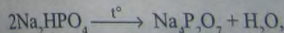
Сильные кислоты (соляная, азотная, серная) вытесняют ортофосфорную кислоту из ее солей. На практике для получения H_3PO_4 таким способом используют концентрированную серную кислоту из-за ее нелетучести и термической устойчивости:



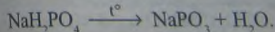
При нагревании аммонийные соли ортофосфорной кислоты разлагаются с выделением аммиака и кислоты:



Средние соли (ортофосфаты) термически устойчивы, гидрофосфаты превращаются в дифосфаты:



а дигидрофосфаты — в метафосфаты:



4.18. Применение фосфора и его соединений. Фосфорные удобрения

Красный фосфор является сырьем при производстве спичек (входит в состав пасты, которую наносят на спичечную головку), ядохимикатов. Значительные количества фосфора расходуются на получение ортофосфорной кислоты.

Оксид фосфора (V) в лабораторной практике используется как осушитель, для получения некоторых кислотных оксидов (SO_3 , N_2O_5). Соли ортофосфорной кислоты нашли применение в качестве удобрений, для устранения жесткости воды. Растворы дигидроортофосфатов цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и марганца (II) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ участвуют в процессе фосфатирования, т. е. создания на поверхности железа, алюминия слоя фосфата, который предохраняет металл от коррозии (для этого изделие помещают в горячий водный раствор указанных солей, содержащий небольшие количества H_3PO_4).

Ортофосфорную кислоту применяют для производства удобрений, фосфатирующих смесей, изготовления катализаторов, напитков, лекарственных средств.

Большое количество ортофосфорной кислоты расходуется на производство фосфорных удобрений.

Фосфор, как азот и калий, играет важную роль в жизнедеятельности растений. Он повышает засухо- и морозоустойчивость, способствует накоплению ценных веществ в растениях. Некоторые растения имеют в своем составе до 1,6% фосфора (в пересчете на P_2O_5).

Удобрениями служат как природные фосфорные руды, так и продукты их химической переработки. Качество фосфорных удобрений характеризуется содержанием усвояемого фосфора в пересчете на P_2O_5 . Стандартным считается удобрение, содержащее 18,9% P_2O_5 .

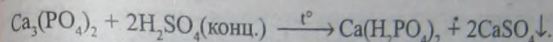
Приведем пример расчета массовой доли P_2O_5 для преципитата CaHPO_4 :

$$\begin{aligned} 2\text{CaHPO}_4 &\longrightarrow \text{P}_2\text{O}_5, \\ w(\text{P}_2\text{O}_5) &= \frac{M_r(\text{P}_2\text{O}_5)}{2M_r(\text{CaHPO}_4)} = \frac{142}{136 \cdot 2} = 0,522 \text{ (52,2\%)}. \end{aligned}$$

Сырьем для получения фосфорсодержащих минеральных удобрений служат фосфорные руды — апатиты и фосфориты.

Фосфоритная мука. Это природный измельченный фосфорит. Представляет собой сухой, тонкий порошок серого, желтоватого или бурого цвета, не гигроскопичный; не подвержен слеживанию. Фосфоритная мука относится к труднорасходуемому удобрению. Она плохо растворяется в воде, поэтому эффективна на кислых подзолистых почвах. Значительным достоинством ее является длительность действия. Эффективность фосфоритной муки сильно возрастает с повышением ее степени размола.

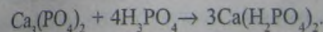
Суперфосфат простой. Это фосфорное удобрение, получаемое в результате разложения природных фосфатов серной кислотой:



Смесь полученных солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , содержащая небольшие количества H_2O , обычно называют простым суперфосфатом. Качество его оценивают содержанием усвояемого фосфора (в пересчете на P_2O_5). Простой суперфосфат содержит от 14 до 21% усвояемого P_2O_5 . Его выпускают в виде: порошкообразного не нейтрализованного продукта, содержащего 5,5% P_2O_5 ; порошкообразного нейтрализованного продукта; гранулированного продукта; аммонизированного продукта.

Простой суперфосфат — наиболее распространенное фосфорное удобрение, пригодное для любых растений на любых почвах. Недостатком его является большое содержание балласта в виде CaSO_4 .

Суперфосфат двойной. Это концентрированное фосфорное удобрение, получаемое разложением природных фосфатов фосфорной кислотой:



В нем содержится в 2—3 раза больше усвояемого фосфора, чем в простом суперфосфате.

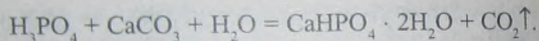
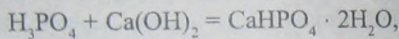
Главное преимущество двойного суперфосфата — относительно малое содержание балласта, а это сокращает

транспортные расходы, затраты на складское хранение, тару. Следовательно, применение его экономически эффективно.

Преципитат. Может существовать в виде монетита CaHPO_4 или брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как удобрение обладает рядом достоинств: высокой концентрацией усвояемой P_2O_5 , хорошей эффективностью на всех видах почв и для всех культур, кроме того, уменьшает кислотность почв. Преципитат содержит не менее 31% (I сорт) и 27% (II сорт) P_2O_5 .

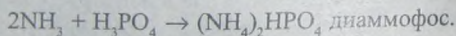
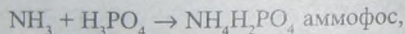
Производство удобрения состоит из двух стадий:

- 1) получение раствора, содержащего фосфорную кислоту;
- 2) осаждение гидрофосфата кальция известковым молоком или карбонатом кальция:



Костная мука. Это продукт переработки костей домашних животных. По своему действию костная мука похожа на фосфоритную муку, так как содержит ортофосфат кальция.

Аммофосы. Аммонийные соли ортофосфорной кислоты особенно ценны тем, что содержат одновременно два питательных элемента P и N. Получают аммофосы взаимодействием аммиака или аммиачной воды с ортофосфорной кислотой:



4.19. Дополнения

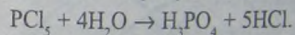
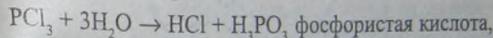
1. Фосфор (в виде белой модификации) открыл алхимик Бранд (1669), нагревая мочевину с песком и углем без доступа воздуха. Однако, находясь в плену алхимических идей, Бранд не оценил практической важности сделанного им открытия: завороченный свечением белого фосфора, он пришел к выводу, что получил философский камень (т. е. ве-

щество, позволяющее превращать неблагородные металлы (золото). Свое название фосфор как раз и получил из-за своей способности светиться в темноте (фосфор в переводе греческого означает светящийся).

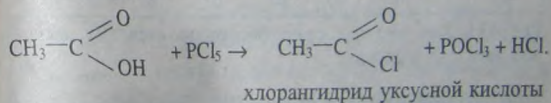
2. Считается, что в темноте белый фосфор светится потому, что кислород окисляет пары фосфора, которые постоянно находятся под поверхностью вследствие сравнительно высокой температуры кипения белого фосфора ($\approx 44^\circ\text{C}$).

3. В случае элементов VA группы впервые возникла ситуация, когда простое вещество фосфор, образованное атомами элемента с большим атомным номером, оказалось активнее простого вещества азота. В этой связи еще раз подчеркнем, что нельзя напрямую сопоставлять химические свойства элемента (совокупность изолированных атомов) и простого вещества (совокупность химических связанных атомов). Энергия одинарной σ -связи P—P (200 кДж/моль) значительно меньше, чем энергия тройной связи $\text{N} \equiv \text{N}$ (945 кДж/моль), поэтому все аллотропные модификации фосфора химически активнее азота.

4. Трихлорид и пентахлорид фосфора полностью гидролизуются водой с образованием соответствующих кислот:

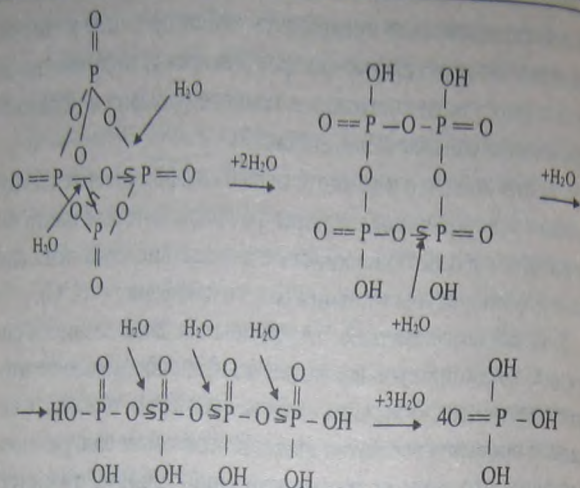


Галогенпроизводные фосфора используются в органической химии как хлорирующие агенты, например:



5. Процесс растворения оксида фосфора (V) в воде с образованием ортофосфорной кислоты HPO_3 представлен в упрощенном виде.

При гидролизе фосфорного ангидрида происходит последовательный разрыв P—O—P с образованием сначала тетраметафосфорной кислоты $(\text{HPO}_3)_4$, затем полифосфорных кислот и наконец — ортофосфорной кислоты:



Зависимость состава фосфорных кислот от содержания в растворе P_2O_5 представлена на рис. 4.21.

Видно, что в системе $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ по мере увеличения содержания P_2O_5 массовая доля H_3PO_4 уменьшается, а полифосфорных кислот увеличивается.

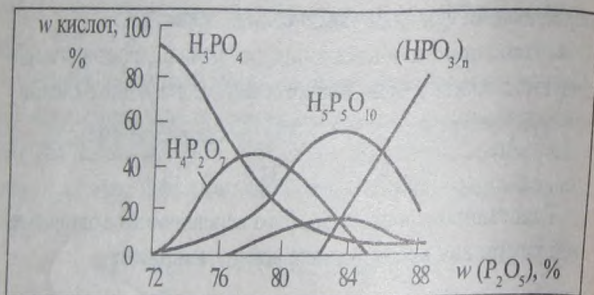


Рис. 4.21. Зависимость состава фосфорных кислот от массовой доли P_2O_5 в растворе

6. Координационным числом (к. ч.) данного атома называется число его ближайших (соседних) атомов в молекуле, ионном или атомном кристалле, комплексном соединении без учета природы связей. Валентность и к. ч. — понятия разные. Например, в молекуле P_2O_5 валентность фосфора равна 5 (атом P связан с атомами O всего пятью связями: $4\sigma + 1\pi$), а к.ч. = 4 (каждый атом P имеет четыре ближайших соседних атома O).

ЭЛЕМЕНТЫ IVA ГРУППЫ (ПОДГРУППА УГЛЕРОДА)

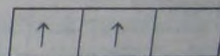
5.1. Общая характеристика элементов

В состав IVA группы входят элементы углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. В основном состоянии их атомы имеют электронную конфигурацию ns^2np^2 , где главное квантовое число n, равное номеру периода, изменяется от 2 (углерод) до 6 (свинец). Электроны по атомным орбиталям распределяются следующим образом:

ns



np



т. е. из четырех наружных электронов два спарены (s-электроны) и два неспарены (p-электроны). Все рассматриваемые элементы относятся к семейству p-элементов. Некоторые характеристики атомов элементов подгруппы углерода приведены в табл. 5.1.

Как видно, с ростом атомного номера элемента в целом наблюдается увеличение радиусов атомов и уменьшение энергий ионизации и относительной электроотрицательности*.

* В отдельных случаях (Sn—Pb, Si—Ge) монотонная зависимость атомных характеристик от заряда ядра нарушается. Немонотонный характер изменения радиусов и энергий ионизации в паре Sn—Pb, а также относительной электроотрицательности в паре Si—Ge объясняется влиянием полностью заполненных 4f и 3d энергетических подуровней. Подробное обсуждение этих эффектов выходит за рамки данного пособия.

C	6
	12,011
Углерод	
$2s^2 2p^2$	

Si	14
	28,086
Кремний	
$3s^2 3p^2$	

Ge	32
	72,61
Германий	
$4s^2 4p^2$	

Sn	50
	118,710
Олово	
$5s^2 5p^2$	

Pb	82
	207,2
Свинец	
$6s^2 6p^2$	

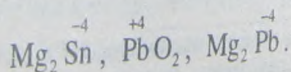
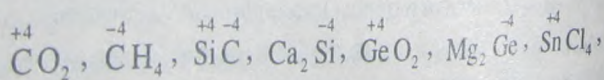
Таким образом, для элементов IVA группы наблюдается типичное усиление металлических свойств с ростом атомного номера элемента: C, Si относятся к неметаллическим элементам, Ge, Sn, Pb — к металлам.

Таблица 5.1

Атомные характеристики элементов IVA группы

Свойство	Элемент				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Орбитальный радиус, нм	0,062	0,107	0,109	0,124	0,122
Первая энергия ионизации ($\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e$), кДж/моль	1088	787	764	710	716
Сродство к электрону, кДж/моль	123	174	164	106	96
Относительная электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Степень окисления в соединениях	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4

Для приобретения устойчивой восьмиэлектронной наружной оболочки атомы элементов IVA группы могут как отдавать, так и принимать равное число электронов — четыре, проявляя соответственно степени окисления +4 и -4:



Устойчивость соединений в степени окисления +4 при переходе от углерода к свинцу по мере усиления металлических свойств элементов уменьшается, а устойчивость соединений в степени окисления +2 возрастает. В большинстве неметаллических соединений степень окисления углерода и кремния равна +4, для олова и германия степени окисления +2 и +4 примерно в одинаковой степени. Для свинца соединения Pb(IV) весьма малочисленны, гораздо более устойчивы соединения, в которых степень окисления свинца равна +2. По этой причине все вещества, содержащие свинец в степени окисления +4, являются сильными окислителями. Например, соединения углерода, кремния, германия и олова, в которых степень окисления этих элементов равна +2, обладают ярко выраженными восстановительными свойствами. Для рассматриваемых элементов характерна валентность, равная номеру группы, которую они проявляют в соединениях (CO, SiO₂, SnO₂, PbO₂). По теории валентных связей такая валентность для Si, Ge, Sn, Pb объясняется sp³-гибридизацией атомных орбиталей; в случае углерода из-за его способности к образованию кратных связей гибридная sp³ (этилен HC=CH) и sp (ацетилен HC≡CH) проявляется в состояниях гибридной sp³ (этилен H₂C=CH₂) и sp (ацетилен HC≡CH). Для атома углерода, как элемента II периода, высшая валентность равна четырем; атомы остальных элементов IVA группы проявляют в соединениях валентность, равную шести (SiF₆²⁻, PbCl₆²⁻) и даже восьми (SnF₈⁴⁻). При обычных условиях соединения двухвалентных углерода и кремния неустойчивы; согласно методу валентных связей углерод трехвалентен в молекуле CO: в этом случае углерод образует три ковалентные связи (две по доному акцепторному механизму с атомом углерода и одна — по доному акцепторному механизму с атомом кислорода) и одну — по доному акцепторному механизму с участием вакантной 2p-орбитали атома углерода (стрелкой).

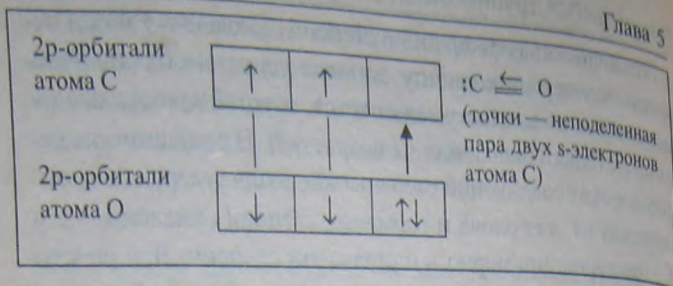


Рис. 5.1. Схема образования связей в молекуле CO

5.2. Общая характеристика простых веществ

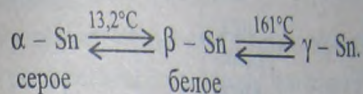
Атомы элементов IVA группы, образуя простые вещества, располагают четырьмя валентными электронами. В этом случае устойчивая восьмизлектронная оболочка для атомов всех элементов достигается образованием пространственных структур, в которых каждый атом связан с соседними четырьмя двухэлектронными связями.

В подавляющем большинстве случаев эти связи имеют σ -характер и только для графита и карбина (аллотропные модификации углерода) атомы углерода связаны между собой тремя σ -связями и одной делокализованной π -связью (графит) или двумя σ - и двумя π -связями (карбин).

Таким образом, для всех простых веществ элементов IVA группы в обычных условиях характерна немолекулярная форма существования. В этом состоит их отличие от уже рассмотренных ранее элементов, для которых молекулярное строение наблюдается или для всех веществ (галогенов), или хотя бы для элементов второго периода (кислорода, азота). Поскольку простые вещества элементов IVA группы имеют полимерное строение, все они при обычных условиях твердые.

Казалось бы, что для углерода (по аналогии с азотом, кислородом и фтором) устойчивой должна быть молекулярная форма существования простого вещества с составом молекул C_2 . Однако это невозможно по двум причинам: 1) для системы s - и p -орбиталей образование молекул C_2 с кратностью связи 4 ($C \equiv C$) невозможно; 2) для углерода π -связи менее прочны, чем σ -связи.

Германий и свинец существуют в одной структурной форме, т. е. не имеют аллотропов; для кремния, углерода и олова известны несколько аллотропных модификаций. Кристаллический кремний и германий имеют структуру, подобную алмазу, а олово — плотную кубическую упаковку, характерную для металлов. Структура и свойства аллотропных модификаций углерода подробно рассмотрены в § 5.5; олову присущи три аллотропных видоизменения: α — Sn, β — Sn и γ — Sn со следующими температурами равновесных взаимных переходов:



Серое олово имеет структуру алмаза; для олова эта модификация нестабильна и при температуре выше $13,2^\circ\text{C}$ она переходит в β -олово, которое, как и γ -олово, имеет металлическую природу. Металлические формы олова отличаются более плотной упаковкой атомов, поэтому по сравнению с α — Sn имеют большую плотность. Напротив, переход β — Sn в α — Sn сопровождается увеличением объема и уменьшением плотности, поэтому серое олово превращается в порошок (данное явление получило название «оловянная чума»). Так, вследствие разрушения запаянных оловом сосудов с жидким топливом в 1912 г. погибла экспедиция Скотта к Южному полюсу.

Некоторые физико-химические свойства простых веществ элементов IVA группы приведены в табл. 5.2 (физико-химический смысл понятия «энтальпия атомизации» разъясняется в § 5.17, дополнение 22).

Из табл. 5.2 видно, что энтальпия атомизации простых веществ при переходе от углерода к свинцу постепенно уменьшается. Это указывает на то, что прочность межатомных связей с увеличением размеров атомов в таком же порядке также уменьшается, соответственно падают и значения температур кипения. Значения температур плавления в ряду C —Si—Ge—Sn также уменьшаются и возрастают при переходе от олова к свинцу; это связано с изменением строения кристаллической решетки: γ — Sn — ромбическая плотная упаковка; Pb — кубическая плотная упаковка.

Физико-химические характеристики простых веществ элементов IVA группы

Свойство простого вещества	Элемент				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Энтальпия атомизации	717	452	377	302	195
$\Delta H_{\text{атом}}^{\circ}$, кДж/моль, 298K					
$t_{\text{пл}}^{\circ}$, °C	≈4500 под давлени- ем	1415	937	232	327
$t_{\text{кип}}^{\circ}$, °C	3700	3249	2847	2623	1745
Плотность, г/см ³ , 293K	2,265 графит; 3,515 алмаз	2,328	5,323	5,846 α – Sn; 7,295 β – Sn	11,336
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	13,1 графит; $2 \cdot 10^{22}$ алмаз	$2,3 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	0,135 β – Sn	0,24
E° , $\text{Э}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Э}$, В	—	—	0,2	–0,136	–0,126

Наиболее сильно значение $t_{\text{пл}}$ уменьшается при переходе от алмаза к кремнию и от германия к олову. Это указывает на исключительную прочность ковалентных связей углерод—углерод в алмазе; при переходе от германия к олову происходит резкое изменение природы атомных связей от ковалентных, с небольшой примесью металлических (германий), к чисто металлическим (олово). Металлическая связь в олове и свинце ввиду больших размеров атомов сравнительно слабая, поэтому значения температуры плавления их простых веществ небольшие.

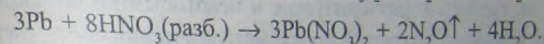
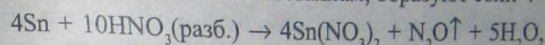
На примере IV группы особенно наглядно проявляется условность деления простых веществ на металлы и неметаллы. Отметим, что такое деление обычно проводят, ана-

логизируя как физические, так и химические свойства веществ, причем не всегда эти свойства в равной мере характеризуют принадлежность вещества к металлу или неметаллу (подобная ситуация уже встречалась для простых веществ VA группы).

По физическим свойствам (ковкость, металлический блеск, сравнительно хорошие электрическая проводимость и теплопроводность, высокая плотность) олово и свинец относятся к металлам. На это указывают и их химические свойства, например:

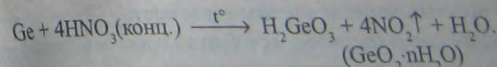
а) в ряду стандартных электродных потенциалов олово и свинец расположены до водорода, значения E° для них отрицательны (см. табл. 5.2.);

б) в реакциях с разбавленной азотной кислотой олово и свинец, подобно типичным металлам, образуют соли*:



Отметим, однако, что для олова известна и неметаллическая алмазоподобная модификация α — Sn.

Ряд физических свойств германия (металлический блеск, электрическая проводимость) дают основание отнести его к металлам. Однако германий имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, хрупок, что для металлов нетипично; кроме того, его электрическая проводимость с ростом температуры возрастает (у типичных металлов падает), т. е. простое вещество германий — полупроводник. В ряду стандартных электродных потенциалов германий расположен за водородом, поэтому с разбавленными соляной и серной кислотами не реагирует, при окислении концентрированной азотной кислотой образует не соль (как типичный металл), а кислоту, что характерно для неметаллов:

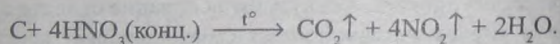


* Вследствие образования на поверхности нерастворимых PbCl_2 и PbSO_4 свинец устойчив по отношению к разбавленным HCl и H_2SO_4 .

Таким образом, простое вещество германий сочетает свойства как металла, так и неметалла, поэтому однозначно отнести его к тому или другому типу простых веществ невозможно.

Большинство физических и химических свойств кремния позволяют считать его неметаллом: единственная алмазоподобная модификация, сравнительно низкие теплопроводность и электрическая проводимость, отсутствие солей, в состав которых кремний входил бы в качестве катиона. Однако признаки металличности имеются и у кремния — темно-серый с металлическим отливом цвет, значительно большая по сравнению с типичными неметаллами (например, сера — диэлектрик) электрическая проводимость: кремний — полупроводник.

Простое вещество углерод во всех своих модификациях безусловно является неметаллом, однако один из его аллотропов, графит, характеризуется и некоторыми признаками металличности; это серый цвет и металлический блеск, электрическая проводимость. В соляной кислоте углерод не растворим, концентрированной азотной кислотой окисляется как типичный неметалл:



Таким образом, комплексный анализ физических и химических свойств позволяет сделать следующие выводы:

1) металлические свойства простых веществ элементов IVA группы выражены сильнее, чем у ранее изученных простых веществ галогенов, халькогенов и пниктогенов. Уже для первого элемента IVA группы, углерода, есть аллотропная модификация, графит, с некоторыми металлическими свойствами;

2) при переходе от углерода к свинцу металлические свойства простых веществ в целом нарастают;

3) по физико-химическим свойствам простое вещество германий занимает промежуточное положение между металлами и неметаллами, и его безоговорочное отнесение к любому из этих типов простых веществ в известной мере условно.

5.3. Оксиды и гидроксиды элементов IVA группы

Элементы IVA группы образуют типичные оксиды состава EO и EO_2 , отвечающие характерным степеням окисления +2 и +4. Из них CO и SiO — несолеобразующие оксиды; GeO , SnO , PbO — амфотеры с усилением основных свойств при переходе от GeO к PbO . В ряду оксидов состава EO_2 к кислотным относятся CO_2 и SiO_2 , а GeO_2 , SnO_2 и PbO_2 — амфотеры, кислотные свойства которых усиливаются при переходе от PbO_2 к GeO_2 . Таким образом, кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов IVA группы изменяются так же, как и для оксидов элементов других групп: с ростом степени окисления усиливаются кислотные свойства оксидов и гидроксидов, с увеличением атомного номера элемента возрастают их основные свойства (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Кислотно-основные свойства гидроксидов элементов IVA группы

Степень окисления	Гидроксиды				
	C	Si	Ge	Sn	Pb
+2	—	—	$\text{Ge}(\text{OH})_2$	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$
			амфотеры, растут основные свойства →		
+4	H_2CO_3	H_2SiO_3 (H_4SiO_4)	$\text{Ge}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$\text{Pb}(\text{OH})_4$
	слабые кислоты		← амфотеры, растут кислотные свойства		

Следует отметить, что кислородсодержащие кислоты состава $\text{E}(\text{OH})_4$ для элементов IVA группы слабее, чем кислородсодержащие кислоты соответствующих элементов VA — VIIA групп в высших степенях окисления.

5.4. Водородные соединения элементов IVA группы

Элементы IVA группы образуют типичные водородные соединения состава ЭН_4 ; все они при обычных условиях — газы, а их молекулы имеют тетраэдрическое строение. Устойчивость водородных соединений при переходе от CH_4 к PbH_4 , т. е. прочность связи Э—H , закономерно уменьшается. Данная зависимость от атомного номера элемента типична и объясняется как удлинением связи Э—H из-за последовательного увеличения радиусов атомов элементов, так и уменьшением степени ее полярности. Особенность строения водородных соединений элементов подгруппы углерода состоит в том, что в их молекулах все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей Э—H . Данное обстоятельство, а также малая полярность связей Э—H приводят к тому, что водородные соединения элементов подгруппы углерода (в отличие от водородных соединений уже изученных элементов) не обладают явно выраженными кислотными или основными свойствами.

Интересно сопоставить температуры кипения водородных соединений уже изученных ранее элементов и элементов IVA группы.

Из табл. 5.4 видно, что при движении справа налево по периоду (H_2O , NH_3 , CH_4) температуры кипения закономерно уменьшаются, что, несомненно, связано с ослаблением влияния на $t_{\text{кип}}$ водородных связей. На температуры кипения водородных соединений элементов IVA группы водородные

Таблица 5.4

Температуры кипения некоторых водородных соединений элементов VIA — IVA групп

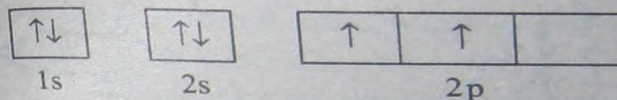
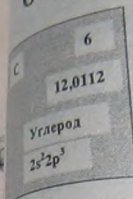
Формула водородного соединения	CH_4	NH_3	H_2O	SiH_4	GeH_4	SnH_4
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-161	-35	100	-112	-88	-52

яния на $t_{\text{кип}}$ водородных связей. На температуры кипения водородных соединений элементов IVA группы водородные

элементы IVA группы (подгруппа углерода) не влияют (таковые не образуются), поэтому в ряду $\text{CH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{GeH}_4 \rightarrow \text{SnH}_4$ по мере роста массы молекулы закономерно увеличивается.

5.5. Углерод. Общая характеристика, аллотропия

Элемент углерод — химический знак C, атомный номер 6, относительная атомная масса $A_r(\text{C}) = 12,0112$, (в химических расчетах округляется до 12,0), электронная конфигурация атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$:



В природе элемент углерод представлен тремя изотопами $^{12}_6\text{C}$, $^{13}_6\text{C}$, $^{14}_6\text{C}$, из которых первых два нуклида стабильны, а нуклид $^{14}_6\text{C}$ радиоактивен (период полураспада $T_{1/2} = 5720$ лет). В естественной смеси изотопов доминирует нуклид $^{12}_6\text{C}$ (массовая доля 98,89%).

Содержание углерода на Земле по массе составляет 0,087% (13-е место), а по числу атомов — 0,129% (11-е место). Геохимия углерода довольно сложная — в виде CO_2 он входит в состав атмосферы ($\approx 0,03\%$ по массе), различные углеродсодержащие минералы формируют твердую оболочку Земли: кальцит (известняк, мрамор) CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Углерод является неотъемлемой частью белков, нуклеиновых кислот, углеводов, ископаемых углей, нефти, природного газа. Считается, что соединения углерода с никелем, железом и другими металлами образуют ядро Земли.

Атом углерода содержит на внешнем энергетическом уровне четыре электрона. В составе простых веществ углерод может дополнить свою наружную электронную оболочку до устойчивой восьмиэлектронной двойкой способом а) образуя молекулы C_2 ; б) формируя

того или иного строения. При обычных условиях атом углерода как элемент второго периода не может образовать устойчивых молекул состава C_2 с четырьмя связями между атомами С, поэтому во всех своих простых веществах атомы углерода объединяются в полимерные структуры.

Простое вещество углерод может существовать в виде нескольких аллотропных модификаций, важнейшими из которых являются алмаз, графит, карбин и фуллерен, из которых наиболее распространены первые две. Строение кристаллических решеток алмаза, графита и простейшей молекулы фуллерена показано на рис. 5.2.

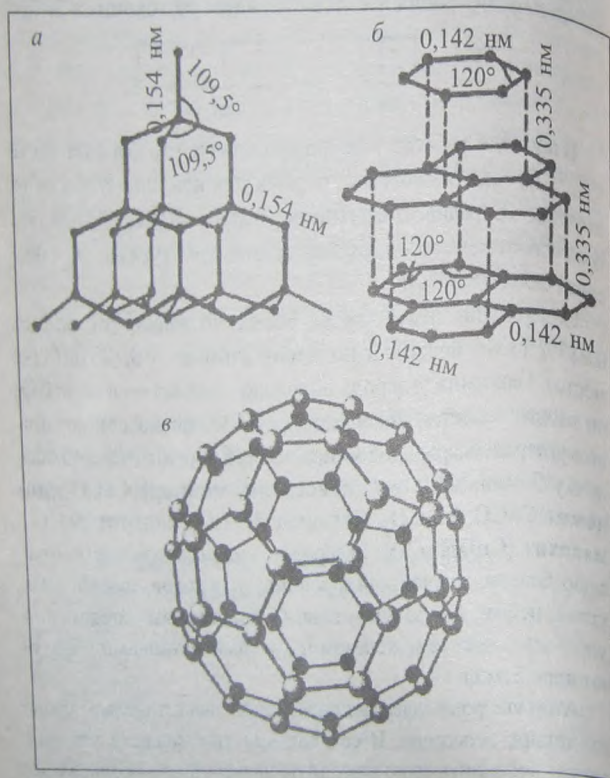


Рис. 5.2. Строение кристаллических решеток алмаза (а), графита (б) и молекулы фуллерена C_{60} (в)

Алмаз — бесцветное (в чистом виде) хрупкое вещество с атомной кристаллической решеткой атомного типа, характеризующейся исключительной твердостью, теплопроводен, но электрической проводимостью не обладает, очень хорошо преломляет свет (искусственно ограненные алмазы — бриллианты, отличаются изумительной игрой света и входят в разряд драгоценных камней). В кристалле алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя соседними равноценными одинарными связями σ -типа (см. рис. 5.2, а), т. е. углерод в алмазе четырехвалентен; величина валентного угла равна примерно 109° . По теории валентных связей строение алмаза объясняется sp^3 -гибридизацией орбиталей атома углерода. Подобно всем веществам с атомной кристаллической решеткой, алмаз тугоплавок ($t_{пл} = 3500^\circ C$), не растворим в воде, кислотах, щелочах, отличается твердостью и хрупкостью.

Графит — мягкое, легко расслаивающееся вещество серо-черного цвета с металлическим блеском, на ощупь кажется жирным, очень мягок (оставляет черные следы на бумаге), хорошо проводит электрический ток и тепло. Как видно из рис. 5.2, б, атомы углерода в графите расположены отдельными слоями, образованными из плоских шестиугольных колец, напоминающих бензольные ядра. Расстояние между атомами углерода в кольце (0,142 нм) более, чем в два раза меньше расстояния между атомами углерода соседних слоев (0,335 нм). Поэтому связь между отдельными слоями относительно слабая, графит легко расщепляется на отдельные чешуйки, мягок, его плотность (2,22 г/см³) меньше, чем у алмаза (3,51 г/см³).

Строение графита объясняется в предположении, что орбитали атома углерода sp^2 гибридизованы. Гибридные орбитали формируют ковалентную связь внутри шестиугольных колец; негибридные $2p$ -орбитали, направленные перпендикулярно к этим кольцам (рис. 5.3) и в пре-

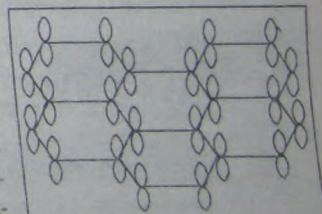


Рис. 5.3. Ориентация $2p$ -орбиталей в слоях графита

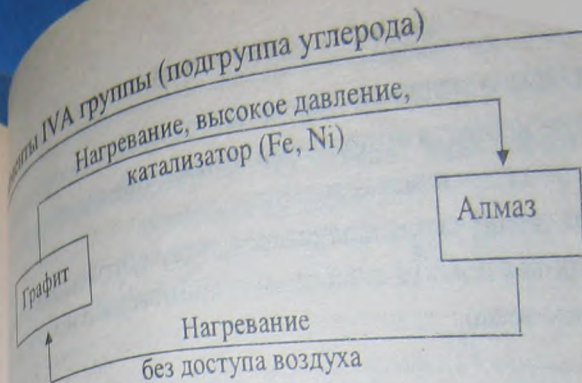
делах каждого слоя перекрываются боковым способом с образованием делокализованной π -связи.

Такая делокализация электронов обуславливает их высокую подвижность, вследствие чего графит в направлении слоя хорошо проводит электрический ток*. Таким образом, кристаллическая решетка графита — атомного типа с некоторой долей металлической решетки. Графит — самое тугоплавкое простое вещество ($t_{пл} \approx 4000^\circ\text{C}$).

Карбин — черный порошок (плотность $1,9\text{--}2,0\text{ г/см}^3$), кристаллическая решетка атомного типа и построена из прямолинейных цепочек C_∞ , в которых каждый атом углерода связан с соседними двумя σ - и двумя π -связями ($-C \equiv C - C \equiv C -$ или $=C = C = C =$). Строение карбина описывают в предположении sp -гибридизации атомных орбиталей углерода. При сильном нагревании карбин превращается в графит.

Фуллерен — четвертая аллотропная модификация углерода. Его молекулы имеют четное число атомов углерода и имеют состав C_{60} , C_{70} , C_{80} и т. д. Молекула C_{60} имеет вид футбольного мяча, построенного из пяти- и шестигранных углеродных циклов с общими ребрами (см. рис. 5.2, в). Плотность фуллерена C_{60} равна $1,7\text{ г/см}^3$; в отличие от других аллотропных модификаций фуллерен растворим в неполярных растворителях (сероуглероде CS_2 , бензоле), химически более активен. Фуллерены представляют собой кристаллические вещества черного цвета с металлическим блеском. При давлении порядка $2 \cdot 10^7$ кПа и комнатной температуре фуллерен C_{60} превращается в алмаз. Впервые простейший фуллерен C_{60} был получен в 1990 г. при испарении графита в атмосфере гелия под действием мощного лазерного импульса. В 1992 г. фуллерены обнаружены в природе.

При определенных условиях алмаз и графит взаимопревращаемы:



В отсутствие катализатора скорость превращения графита в алмаз даже при $t = 3000^\circ\text{C}$ и $p = 12500\text{ МПа}$ очень мала*. Химическая активность аллотропных форм углерода возрастает в ряду алмаз \rightarrow графит \rightarrow карбин \rightarrow фуллерен. Далее описаны свойства других форм углерода, которые являются его аллотропами, но находят широкое практическое применение.

Аморфный углерод (уголь) образуется при нагревании периодосодержащих соединений без доступа воздуха, представляет собой черную массу. Тщательные исследования показали, что аморфный углерод состоит из беспорядочно расположенных частиц графита. В зависимости от происхождения аморфный углерод называют по-разному: кокс, древесный уголь, костяной уголь, сажа.

Кокс получается при сухой перегонке каменного угля, содержит до 97% углерода, используется в металлургии как восстановитель для получения металлов.

Сажа — наиболее чистый «аморфный» углерод, ее получают термическим разложением летучих углеводородов на простые вещества. Используется в производстве черной краски, резины.

Древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Благодаря пористому строению древесный уголь обладает высокой адсорбционной способностью, т. е. способностью поглощать своей поверхностью газообразные или растворенные вещества. Повысить пористость угля (а значит, и адсорбционные свойства) можно посредством об-

* Электрическая проводимость перпендикулярно к слоям в 10^4 раз меньше, чем в направлении слоя.

* В 1969 г. были синтезированы нитевидные кристаллы (или «усы») алмаза из графита при обычном давлении.

работки его водяным паром. Используется такой уголь для очистки веществ от примесей, при изготовлении черного пороха, реже — в металлургии.

Костяной уголь получается путем обугливания обезжиренных костей. По свойствам и применению близок к древесному угляю.

5.6. Особенности химии углерода

IVA группа и ее характерный представитель, углерод, занимают в периодической системе среднее положение между типичными металлами и неметаллами. Промежуточное значение ОЭО приводит к тому, что углерод образует ковалентные связи со всеми элементами периодической системы, расположенными от него слева (в том числе и с водородом), справа (кислородом, азотом, галогенами) и снизу (кремнием, германием, оловом, свинцом). Связи ионного характера формируются только при взаимодействии углерода с наиболее активными металлами (щелочными, щелочноземельными, магнием, алюминием, лантаноидами).

Углерод — второй после водорода и последний элемент в периодической системе, в атоме которого число валентных электронов (4) в точности равно числу валентных орбиталей. Это приводит к тому, что в химических соединениях на атомах C и H не остается ни вакантных орбиталей, ни неподеленных пар электронов. Благодаря этому, а также сравнительно малому радиусу атома углерода связи углерод—углерод и углерод—водород отличаются особой прочностью (табл. 5.5); не случайно так многочисленны соединения углерода с водородом (углеводороды), изучением которых и их производных занимается самостоятельный раздел химии — органическая химия.

Из табл. 5.5 видно, как наличие неподеленных пар электронов из-за межэлектронного расталкивания существенно понижает прочность σ-связей N—N, O—O и F—F.

Влияние размеров взаимодействующих атомов на прочность связи удобно проиллюстрировать, сравнивая углерод с его электронным аналогом — кремнием (табл. 5.6).

Таблица 5.5

Значения энергий (E, кДж/моль) некоторых химических связей¹

Связь	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{N}}\text{:}\ddot{\text{N}}\text{:} \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:} \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{H} \\ \diagdown \end{array}$
E	346	167	142	151	441

Двоеточия обозначают неподеленные пары электронов.

Таблица 5.6

Значения энергий (E, кДж/моль) и длин (l, нм) некоторых связей углерода и кремния

Связь	C—H	Si—H	C—C	Si—Si
l	0,109	0,148	0,154	0,235
E	441	318	346	222

Из табл. 5.6 видно, что увеличение радиуса атома при переходе от C к Si сопровождается закономерным возрастанием длин связей и падением их прочности.

Углерод образует достаточно прочные связи не только с водородом, но и с другими элементами:

$E(\text{C} - \text{Cl}) = 327,2$ кДж/моль, $E(\text{C} - \text{F}) = 485$ кДж/моль,

$E(\text{C} - \text{O}) = 357,7$ кДж/моль, $E(\text{C} - \text{N}) = 304,6$ кДж/моль.

Установлено также, что прочность образуемых углеродом связей практически не снижается при соединении атомов углерода между собой в линейные или разветвленные цепи, кольца, молекулы с конденсированными ядрами, каркасные структуры*.

Углерод — единственный элемент, обладающий способностью к образованию молекул с чередующимися одинарными, двойными и тройными связями, причем эти структуры также могут иметь линейное, разветвленное или циклическое строение.

* Под каркасными понимаются структуры трехмерного характера (например, алмаз).

На основании изложенного материала можно объяснить один из кажущихся парадоксов химии углерода: почему этот далеко не самый распространенный на Земле элемент образует примерно раз в 20 больше соединений, чем все остальные вместе взятые элементы. Дело в том, что при относительно малом содержании атомов углерода они обладают наибольшим числом всевозможных способов соединяться друг с другом, образуя при этом достаточно прочные связи.

Уникальность химических свойств углерода состоит и в том, что этот элемент является родоначальником всех биологически важных молекул животного и растительного мира. Возникает закономерный вопрос: почему жизнь на Земле базируется на углероде, а не на кремнии? Это тем более удивительно, что элемент кремний, являясь электронным аналогом углерода, имеет по сравнению с ним явное преимущество: во всех частях Земли, доступных для живых организмов, атомы кремния встречаются примерно в 135 раз чаще, чем атомы углерода.

Частично ответить на поставленный вопрос можно исходя из изложенного материала. Во-первых, для построения веществ, на основе которых могла бы зародиться жизнь, необходимы прочные связи, а в этом отношении углерод превосходит кремний (см. табл. 5.6). Кроме того, для биологической активности молекул чрезвычайно важна их гибкость, возможность геометрически приспосабливаться друг к другу. Такими свойствами как раз и обладают молекулы биополимеров, построенные из атомов углерода.

Чрезвычайно важной для организмов является способность атома углерода образовывать кратные связи. Например, процесс преобразования солнечной энергии растениями осуществляется молекулами хлорофилла, содержащими структуры с сопряженными связями $—C=C—C=C—$. Фрагменты аналогичных структур входят также в состав гемоглобина крови. В то же время атомы кремния из-за своих сравнительно больших размеров прочных π -связей за счет перекрывания $3s$ - и $3p$ -орбиталей образовать не могут.

Влияние кратных связей на биологическую активность молекул хорошо иллюстрируется на примере таких широко рас-

распространенных в природе соединений, как оксиды CO_2 и SiO_2 . Молекуле CO_2 атом углерода связан с каждым из атомов кислорода двойными связями ($O=C=O$), поэтому каждый атом углерода молекулы имеет завершенную устойчивую восьмиэлектронную структуру. Углекислый газ легко растворяется в воде и в такой форме используется живыми организмами.

Совершенно по-другому обстоит дело с оксидом кремния. Поскольку кремний не может образовать кратные связи с кислородом, восьмиэлектронная структура каждого атома достигается формированием гигантского полимера, в котором атомы Si и O соединены между собой одинарными связями. В этой форме SiO_2 (плотный, твердый, инертный материал) фактически выбывает из круговорота веществ в природе.

Известно, что кремний, подобно углероду, тоже способен к образованию цепочек, содержащих связи $Si—Si$. Однако по сравнению с соединениями углерода, так как по сравнению с кремнием у углерода есть еще одно преимущество: углеродные цепи имеют большую устойчивость, чем кремниевые.

Как уже отмечалось, в атоме углерода равны числа валентных электронов и валентных орбиталей. Образовав четыре связи, атом углерода уже не в состоянии реагировать с молекулами, содержащими неподеленные пары электронов. Важнейшими примерами таких молекул являются молекулы воды и кислорода — веществ, широко распространенных как на Земле, так и в биологических клетках. Таким образом, связи $C—C$, $C—H$ и т. д. довольно инертны по отношению к естественной среде.

Иная ситуация наблюдается в случае кремния. Четырехвалентный кремний обладает возможностью дополнительного связеобразования за счет вакантных $3d$ -орбиталей (при этом формируются так называемые p_d -связи):



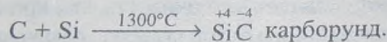
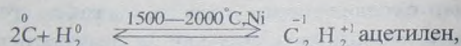
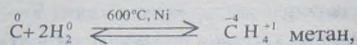
Такое взаимодействие приводит к упрочению связи $Si—X$ и реализуется при взаимодействии кремния с водой или кис-

лородом с участием неподеленных пар электронов атома кислорода. По этой причине в присутствии воды или кислорода связи Si—Si (а также Si—H, Si—Cl и др.) разрушаются и заменяются на более прочные связи Si—O (см. § 5.17).

5.7. Химические свойства углерода

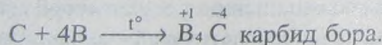
В химическом отношении алмаз и графит достаточно инертны. При нагревании легче всего вступает в реакции «аморфный» углерод; из хорошо изученных аллотропов наиболее химически стоек алмаз*.

Электроотрицательность углерода (2,5) такова, что окислительные свойства он проявляет, реагируя с водородом, бором, кремнием и металлами:

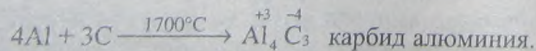
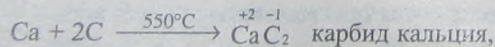


Карборунд SiC, или **карбид кремния**, химически и термически очень устойчив, обладает высокой твердостью и тугоплавкостью. Карборунд относится к типу бинарных соединений, называемых **карбидами**. В карбидах степень окисления углерода отрицательная.

Высокой химической инертностью и тугоплавкостью отличается также карбид бора:



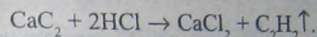
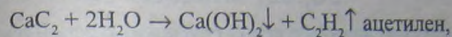
Важными представителями бинарных соединений углерода являются карбиды металлов:



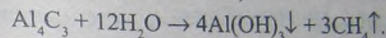
* Как уже отмечалось, наиболее химически активен фуллерен, однако его свойства пока исследованы недостаточно.

В карбидах наиболее активных металлов (щелочных и щелочноземельных, магния, алюминия, лантаноидов) химическая связь ионного типа.

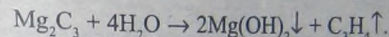
Карбиды щелочных, щелочноземельных металлов, меди, серебра растворяются в воде и разбавленных кислотах с выделением ацетилена (поэтому и получили название этинидов или ацетиленидов):



Карбиды алюминия и бериллия в этих условиях выделяют метан (относятся к метанидам):

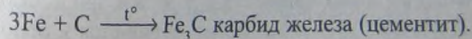


Карбид магния состава MgC_2 в аналогичной реакции также образует ацетилен, а карбид состава Mg_2C_3 — смесь изотропов: пропина $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$ и аллена $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$:



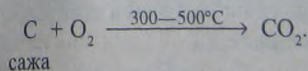
Смесь углеводородов при взаимодействии с водой образует и карбиды лантаноидов.

Большинство карбидов металлов d-семейства в воде и кислотах не растворимы, имеют нестехиометрический (т. е. не подчиняющийся обычным правилам валентности) переменный состав:

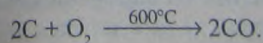


Для углерода более характерны восстановительные свойства, которые он проявляет в реакциях с серой, кислородом, азотом, фтором, рядом сложных веществ.

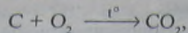
Реакция с избытком кислорода приводит к образованию оксида углерода (IV):



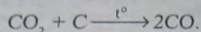
При более высокой температуре и недостатке кислорода (избытке углерода) образуется оксид углерода (II):



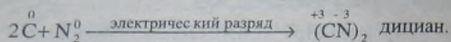
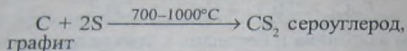
Фактически последняя реакция протекает в два этапа: вначале образуется оксид углерода (IV):



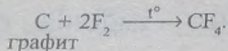
который при высокой температуре избытком углерода восстанавливается до CO:



В жестких условиях углерод реагирует с серой и азотом.

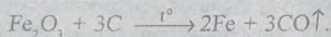
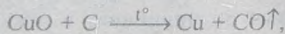


Фтор не вступает в реакции с алмазом. Аморфный углерод реагирует со фтором уже при комнатной температуре, графит — при температуре выше 900°C :

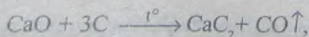


Реакции углерода с остальными галогенами протекают с ничтожно малыми выходами и практического значения не имеют.

Восстановительные свойства графита (кокса, сажи) используются для получения металлов из их оксидов; поскольку эти реакции проводят в избытке углерода и при достаточно высокой температуре, параллельно образуется в основном оксид углерода (II):

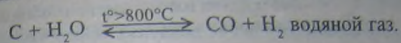


В случае оксидов активных металлов (щелочных, щелочноземельных, алюминия, магния) в этих условиях одновременно образуются карбиды:



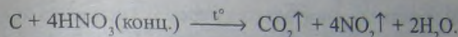
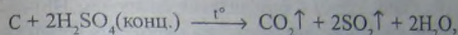
поэтому для получения указанных металлов в чистом виде из их оксидов углерод не используется.

Практически важной является реакция угля с парами воды:

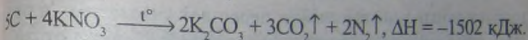
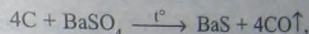
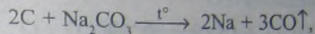


Таким способом в промышленности проводят газификацию угля, получают водород.

Концентрированные серная и азотная кислоты окисляют углерод в виде «аморфного» угля:



Углерод окисляется солями кислородсодержащих кислот.



Так как последней реакции присущи большой тепловой эффект и выделение значительного количества газов, уголь и нитрат калия входят в состав черного пороха.

5.8. Оксиды углерода

5.8.1. Оксид углерода (II) CO (монооксид углерода, угарный газ)

Углерод образует несколько оксидов, из которых важнейшими являются оксид углерода (II) CO и оксид углерода (IV) CO₂.

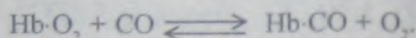
Строение молекулы CO было рассмотрено ранее; напоминаем, что в соответствии с теорией валентных связей свойства CO наилучшим образом описываются образованием тройной связи:



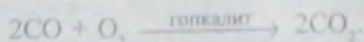
Валентность атомов кислорода и углерода в молекуле CO в таком случае равна трем, а степени окисления соответственно -2 и +2.

Оксид углерода (II) при обычных условиях — газ ($t_{\text{пл}} = -191,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -205^\circ\text{C}$), не имеет цвета и запаха, плотность 1,25 г/л (немного легче воздуха), при обычных условиях не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами, плохо растворим в воде (2,3 мл в 100 мл воды при 20°C). Ядовит, так как взаимодействует с ионом железа, входящим в состав гемоглобина крови.

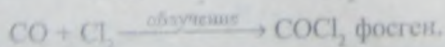
Гемоглобин крови (обозначается символом Hb) при соединении с кислородом образует оксигемоглобин $\text{Hb}\cdot\text{O}_2$. Таким образом осуществляется перенос кислорода от органов дыхания к тканям. Оксид углерода (II), попадая в органы дыхания, вытесняет кислород из оксигемоглобина, образуя карбоксигемоглобин:



При высокой концентрации CO данное равновесие смещается вправо, и гемоглобин перестает участвовать в процессе переноса кислорода — недостаток кислорода отражается на центральной нервной системе, приводит к поражению головного мозга. Первая помощь пострадавшим при отравлении угарным газом — вдыхание чистого воздуха. Для защиты от CO в противогазах используют так называемый голкалитовый патрон, содержащий оксиды Mn (IV), Cu (II), Co(II) и Ag (I). Действие данного патрона заключается в каталитическом окислении оксида углерода (II) до более безвредного оксида углерода (IV):

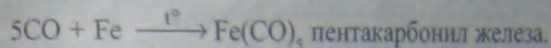


При повышенных температурах или облучении светом активность CO резко возрастает; в этих условиях он может вступать в реакции соединения и окисления-восстановления, проявляя ярко выраженные восстановительные свойства:



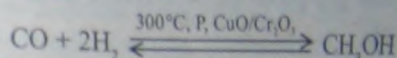
Как восстановитель монооксид углерода более эффективен, чем кокс, поскольку в присутствии газа (CO) площадь соприкосновения реагентов существенно выше.

Со многими металлами оксид углерода образует летучие комплексные соединения — карбонилы:

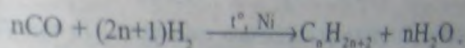


Степени окисления металла и углерода в карбонилах соответственно равны нулю и +2. При нагревании карбонилы разлагаются на металл и оксид углерода (II), что используется, например, для получения очень чистого железа.

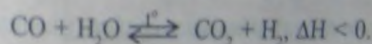
При взаимодействии оксида углерода (II) с водородом в различных условиях получают метанол



или алканы

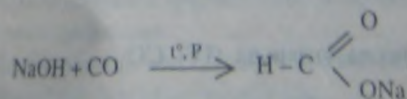


Монооксид углерода обратимо взаимодействует с водяными парами:



При температуре 830°C объемные доли всех компонентов этого равновесия одинаковы. Понижение температуры смещает равновесие вправо (более сильный восстановитель — CO), а повышение — влево (более сильный восстановитель — водород).

Пропуская оксид углерода (II) в расплавы щелочей, получают соли муравьиной кислоты, формиаты:



Следует ли на основании приведенной реакции считать оксид углерода (II) солеобразующим кислотным оксидом? Нет, поскольку, во-первых, валентность углерода в монооксиде углерода и формиатах разная (три и четыре соответ-

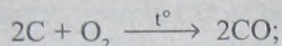
ственно). Далее, с водой оксид углерода (II) реагирует не с образованием муравьиной кислоты, а с разложением воды ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t^\circ} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$); реакция образования муравьи-

ной кислоты $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ запрещена термо-

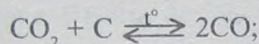
динамически. Наконец, с основными оксидами оксид углерода (II) взаимодействует не с образованием солей, а по типу окислительно-восстановительных реакций: $\text{CuO} + \text{CO} \xrightarrow{t^\circ} \text{Cu} + \text{CO}_2$ и т. д.

Для получения оксида углерода (II) существуют следующие способы:

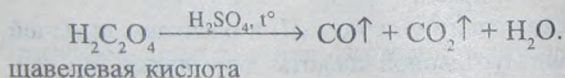
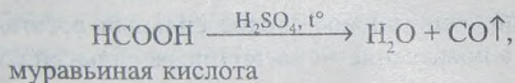
а) окисление углерода при недостатке кислорода (в промышленности):



б) восстановление углекислого газа углем (в промышленности):



в) действие водоотнимающих средств (концентрированная серная кислота) на муравьиную или щавелевую кислоты в лабораторных условиях:



5.8.2. Оксид углерода (IV) CO_2

Оксид углерода (IV) (углекислый газ, ангидрид угольной кислоты, диоксид углерода) — бесцветный газ при обычных условиях, имеет слабокислый вкус, в 1,5 раза тяжелее воздуха ($\rho = 1,98 \text{ г/л}$). Поскольку молекула CO_2 неполярна, его растворимость в воде мала: в одном объеме воды при 20°C и

нормальном давлении растворяется 0,88 объема CO_2 . Охлаждением до -79°C ($p \approx 100 \text{ кПа}$) углекислый газ можно перевести в твердое состояние, минуя жидкое. Твердый оксид углерода (IV) — снегообразная масса (называется сухим льдом). При испарении сухой лед переходит в газообразное состояние, минуя жидкое (явление возгонки или сублимации, ранее отмечалось для иода). При этом окружающее близлежащее пространство охлаждается до -79°C . Углекислый газ не поддерживает дыхания, в небольших дозах неядовит.

Схема связей в молекуле CO_2 в предположении sp -гибридизации орбиталей атома углерода показана на рис. 5.4. В этом случае две σ -связи $\text{C} - \text{O}$ образуются за счет перекрывания sp -гибридных орбиталей атома C , а две π -связи — за счет перекрывания p -орбиталей кислорода и негибридных $2p$ -орбиталей углерода. Валентность атома углерода в CO_2 равна IV, а степень окисления составляет +4.

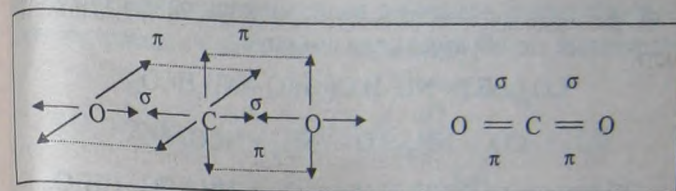
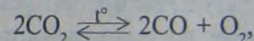


Рис. 5.4. Схема образования связей в молекуле CO_2

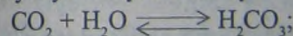
Термически диоксид углерода очень устойчив, начинает распадаться примерно при 2000°C :



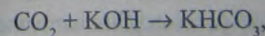
а полностью разлагается только при 5000°C .

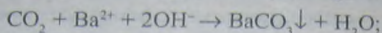
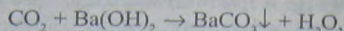
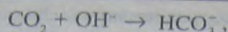
По своей химической природе оксид углерода (IV) — типичный кислотный оксид:

а) при растворении в воде частично с ней реагирует, образуя неустойчивую угольную кислоту:

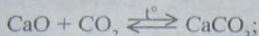


б) в реакциях со щелочами образует средние (карбонаты) или кислые (гидрокарбонаты) соли угольной кислоты:

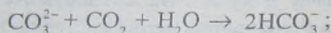
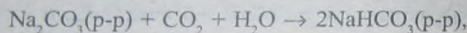
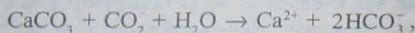
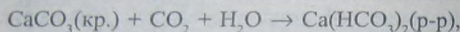




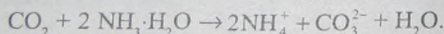
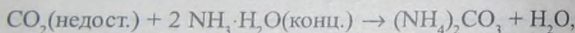
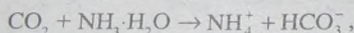
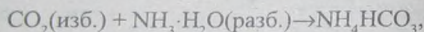
в) с основными оксидами активных металлов (IA и IIA группы) образует карбонаты:



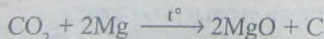
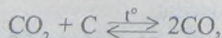
г) при пропускании избытка CO_2 в водные растворы или взвеси карбонатов переводит средние соли в кислые:



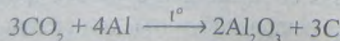
д) вступая в реакции с водными растворами аммиака, углекислый газ образует соли аммония:



Поскольку атом углерода в молекуле CO_2 имеет высшую степень окисления +4, углекислый газ в реакциях с сильными восстановителями может проявлять свойства окислителя, однако в целом окислительные свойства для оксида углерода (IV) не характерны (степень окисления +4 для углерода устойчива):



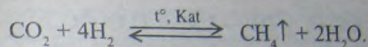
(одновременно образуются карбиды магния Mg_2C_3 и MgC_2).



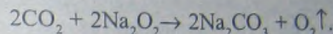
(одновременно образуется карбид алюминия Al_4C_3).

Возможность протекания двух последних реакций обуславливается тем, что энергетический эффект реакций образования MgO и Al_2O_3 больше такового для CO_2^* . Таким образом, хотя углекислый газ и не поддерживает горения, алюминий и магний в его атмосфере сгорают.

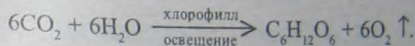
Каталитическим восстановлением оксида углерода (IV) водородом получают различные алканы, например:



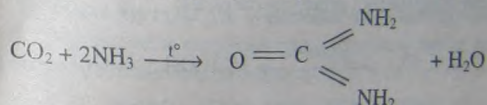
При взаимодействии CO_2 с пероксидами выделяется кислород:



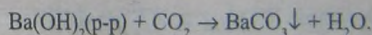
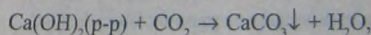
Нельзя не отметить важнейшую в биологическом отношении реакцию с участием CO_2 — процесс фотосинтеза:



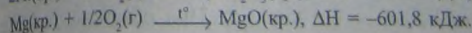
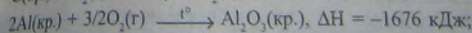
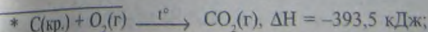
При взаимодействии CO_2 с аммиаком получают ценное азотсодержащее удобрение — карбамид:

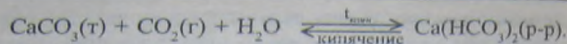


Обнаружение оксида углерода (IV) основано на выпадении осадка при взаимодействии CO_2 с избытком известковой или баритовой воды:

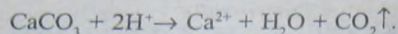
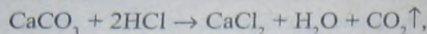


Реакцию следует проводить осторожно, пропуская CO_2 в раствор небольшими порциями. Если поток газа чересчур интенсивен, осадок не образуется, так как при избытке CO_2 нерастворимые CaCO_3 и BaCO_3 тут же переходят в растворимые гидрокарбонаты:



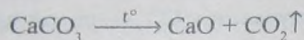


В лабораторных условиях углекислый газ получают действием соляной кислоты на известняк (серную кислоту брать не рекомендуется из-за образования плохо растворимого сульфата кальция):

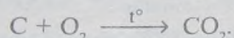


Поскольку CO_2 тяжелее воздуха, оксид углерода (IV) собирают в пробирку, помещенную горлышком вверх.

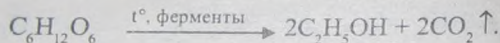
В промышленности углекислый газ получают обжигом известняка:



или кокса:

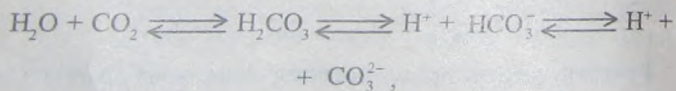


Большие количества CO_2 выделяются как побочный продукт при спиртовом брожении глюкозы:



5.9. Угольная кислота и ее соли

Растворяясь в воде, углекислый газ частично взаимодействует с ней, образуя угольную кислоту H_2CO_3 ; при этом в растворе устанавливаются равновесия:



которые при обычных условиях сильно смещены влево (в связанном состоянии находится около 1% от общего числа

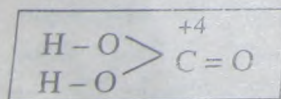
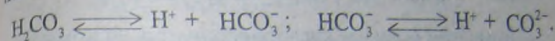


Рис. 5.5. Строение молекулы H_2CO_3

растворенных молекул CO_2). Таким образом, H_2CO_3 — слабая ($K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$), неустойчивая, кислородсодержащая, двухосновная кислота. При обычных условиях в

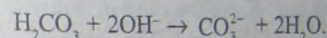
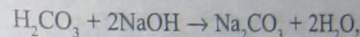
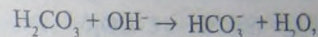
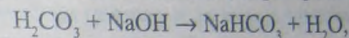
свободном состоянии угольная кислота не получена, т. е. известна только в растворах. Строение молекулы H_2CO_3 показано на рис. 5.5.

В водном растворе угольная кислота диссоциирует ступенчато и главным образом по первой стадии:

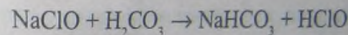


Из-за малой концентрации ионов H^+ водный раствор H_2CO_3 окрашивает лакмус в розовый (не красный!) цвет.

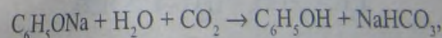
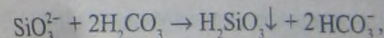
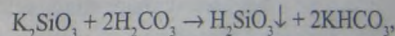
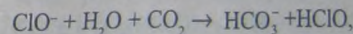
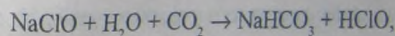
Угольная кислота реагирует со щелочами с образованием средних (карбонатов) или кислых (гидрокарбонатов) солей*:



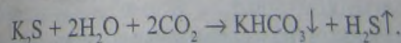
Угольная кислота как электролит сильнее сероводородной, кремниевой и хлорноватистой кислот, фенола, поэтому вытесняет эти кислоты из их солей:



или

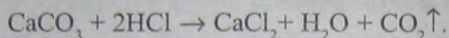
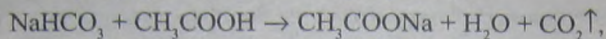


фенолят натрия

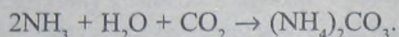
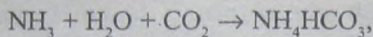


* Реакции с участием H_2CO_3 часто записывают, представляя неустойчивую угольную кислоту в виде $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

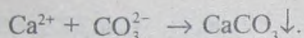
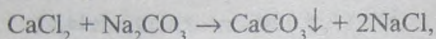
В свою очередь сама угольная кислота вытесняется из своих солей более сильными кислотами (соляной, серной, азотной, фосфорной, сернистой, уксусной):



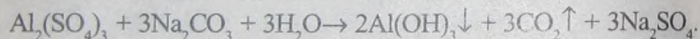
С аммиаком угольная кислота образует соли аммония:



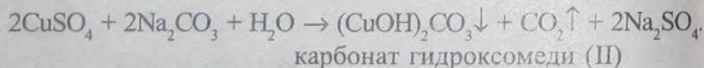
Соли угольной кислоты обычно получают путем пропускания диоксида углерода в раствор щелочи (см. § 5.3) либо в результате реакции обмена между двумя солями:



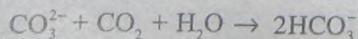
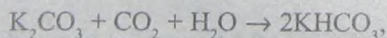
Последний способ имеет свои ограничения, накладываемые явлением гидролиза. Так, при смешивании водных растворов карбонатов и солей Al, Fe(III), Cr(III) нельзя получить карбонаты этих металлов. В этом случае из-за взаимного усиления гидролиза в осадок переходят гидроксиды:



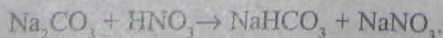
В аналогичных реакциях с участием солей Mg, Zn, Cu(II) в осадок выпадают основные карбонаты:



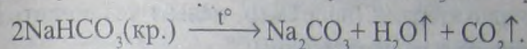
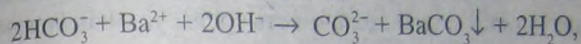
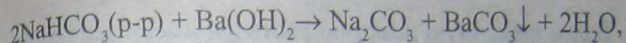
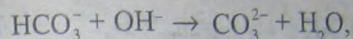
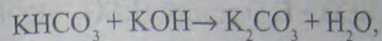
Кислые соли угольной кислоты получают, пропуская избыток CO_2 в водный раствор карбоната:



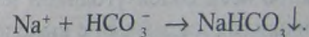
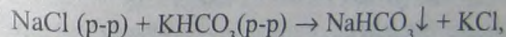
либо постепенным (по каплям) добавлением сильной кислоты в водный раствор карбоната:



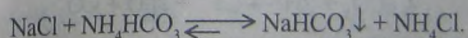
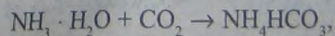
При взаимодействии со щелочами или нагревании (прокаливании) кислые соли переходят в средние:



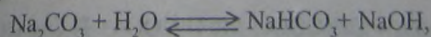
Соли угольной кислоты имеют следующие свойства. В воде хорошо растворимы карбонаты щелочных металлов (кроме лития) и аммония. Из кислых солей в свободном состоянии выделены только гидрокарбонаты щелочных металлов и аммония (их растворимость меньше, чем средних солей); гидрокарбонаты щелочноземельных металлов известны лишь в растворах, в которых они находятся в виде ионов металла и HCO_3^- . Растворимость кислых солей щелочноземельных металлов выше, чем средних; из кислых солей щелочных металлов сравнительно плохо (9,6 г на 100 г воды при 20°C) растворим гидрокарбонат натрия. Поэтому данную соль можно получить смешиванием горячих насыщенных растворов соответствующих солей с последующим охлаждением реакционной смеси:

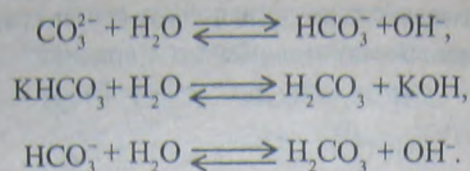


Этот принцип положен в основу промышленного получения гидрокарбоната натрия по методу Сольве: концентрированный охлажденный раствор NaCl насыщают аммиаком и затем через него под давлением пропускают CO_2 , при этом протекают следующие реакции:



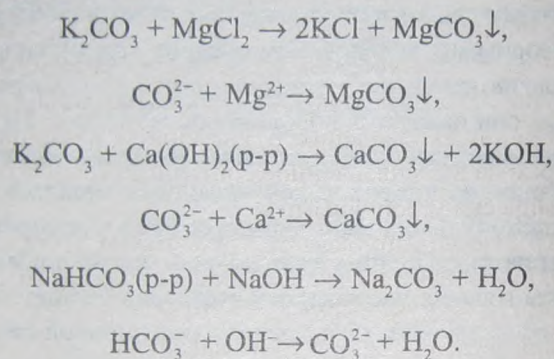
Растворимые в воде соли угольной кислоты подвергаются гидролизу, причем в большей степени — средние соли, реакция раствора — щелочная:



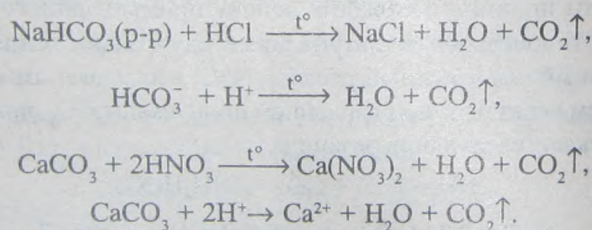


Более щелочную реакцию раствора имеют карбонаты; в случае кислых солей щелочность среды устанавливается не всеми индикаторами (например, нельзя установить щелочную реакцию фенолфталеином).

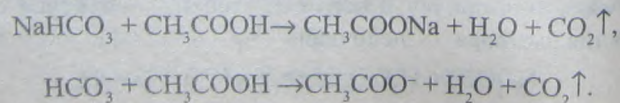
При выполнении условий протекания реакций ионного обмена соли угольной кислоты реагируют с другими солями, щелочами:



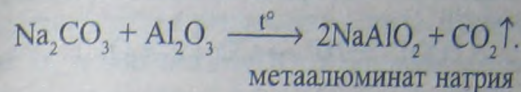
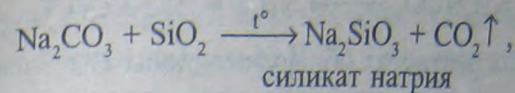
Общее свойство всех солей угольной кислоты — взаимодействие с сильными кислотами с выделением CO_2 :



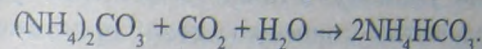
Так как угольная кислота слабее уксусной, то ее соли разлагаются уксусной кислотой:



Элементы IVA группы (подгруппа углерода)
Тугоплавкие оксиды (SiO_2 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , Al_2O_3) при нагревании разлагают карбонаты с выделением CO_2 :

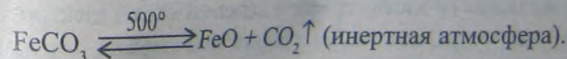
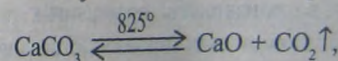
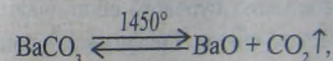


Как уже отмечалось, воздействуя избытком диоксида углерода, средние соли можно перевести в кислые:

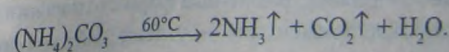


Нагревание при соответствующих температурах сопровождается разложением карбонатов всех металлов. При этом выделяется CO_2 и образуется оксид металла. На практике различают карбонаты двух типов: а) карбонаты, разлагающиеся при нагревании до плавления; б) карбонаты, разлагающиеся после перехода в расплавленное состояние (условно их считают термически устойчивыми).

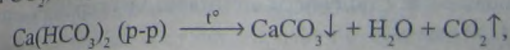
Так, термически устойчивы (т. е. заметно не разлагаются до плавления) карбонаты щелочных металлов (кроме лития); для них $t_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 852^\circ\text{C}$; $t_{\text{пл}}(\text{K}_2\text{CO}_3) = 891^\circ\text{C}$. Карбонаты лития и других металлов разлагаются до плавления, причем карбонаты менее активных металлов — при более низкой температуре:

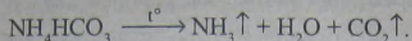
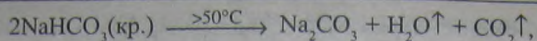


Особенно легко разлагается карбонат аммония:

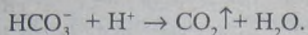
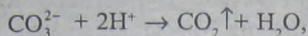


При кипячении водных растворов или нагревании твердых солей гидрокарбонаты переходят в карбонаты с выделением CO_2 ; гидрокарбонат аммония разлагается полностью:

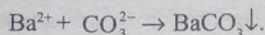
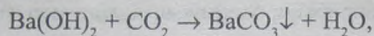




В водных растворах обнаружить ионы CO_3^{2-} или HCO_3^- можно по выделению CO_2 при добавлении сильных кислот:



Выделение углекислого газа в свою очередь устанавливают по характерному шипению или при пропускании его в водный раствор известковой либо баритовой воды:



Многие соли угольной кислоты широко используются в практических целях.

5.10. Применение аллотропных модификаций углерода и его соединений

Алмаз ввиду своей исключительной твердости используется для изготовления бурового оборудования, режущих и абразивных инструментов. **Графит** как тугоплавкое вещество применяют в производстве плавильных тиглей (металлургия), для облицовки ванн (производство алюминия); токопроводящие свойства графита используются в электротехнике (электроды, контакты), графитовые стержни — в ядерных реакторах как замедлители нейтронов.

Как уже говорилось, различные формы «аморфного» угля находят широкое применение — углекислый газ, например, для охлаждения пищевых продуктов, тушения огня, изготовления прохладительных напитков. Многие соединения углерода (CCl_4 , CS_2) используют как растворители, из карбида кальция CaC_2 получают ацетилен, а из карбида алюминия Al_4C_3 — метан.

Карбонат натрия Na_2CO_3 (кальцинированная сода) применяется в стекольной, целлюлозно-бумажной, нефтяной, мыловаренной, текстильной и других отраслях промышленности; гидрокарбонат **натрия** NaHCO_3 (пищевая сода) используется в медицине для понижения кислотности и в пищевой промышленности как разрыхлитель теста. **Карбонаты кальция** CaCO_3 и **магния** MgCO_3 в больших количествах потребляются для производства стекла, цемента, извести, кирпича, а в металлургии в качестве флюсов. **Карбонат калия** K_2CO_3 (поташ) используется для производства мыла и тугоплавкого стекла, **карбид кремния** SiC — в полупроводниковой промышленности, для изготовления огнеупорных изделий, при обработке металлов, для изготовления точильных и шлифовальных кругов.

5.11. Кремний. Общая характеристика

Si	14
28,086	
Кремний	
$3s^2 3p^2$	

Элемент **кремний** — химический знак Si, атомный номер 14, относительная атомная масса $A_r(\text{Si}) = 28,086$ (в химических расчетах округляется до 28,0); электронная конфигурация атома в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, распределение электронов по орбиталям следующее:

$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
1s	2s	2p	3s
$\uparrow \uparrow$			
3p		3d	

В природе элемент кремний представлен тремя стабильными изотопами (в скобках указана молярная доля изотопа в смеси): $^{28}_{14}\text{Si}$ (92,27%); $^{29}_{14}\text{Si}$ (4,68%) и $^{30}_{14}\text{Si}$ (3,05%).

Кремний — второй по распространенности после кислорода элемент (молярная доля 16,7%, массовая доля 27,6%). В природе в земной коре встречается только в связанном виде в составе различных алюмосиликатов: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — каолинит, основная составная часть глины; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ —

ортоклаз, или полевой шпат; $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — **слюда**; солей кремниевых кислот, которые принято записывать в виде соединения двух и более оксидов: $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — **асбест**; $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ — **талък**. Значительная часть кремния содержится в составе оксида SiO_2 , называемого в зависимости от содержания примесей песком, кремнеземом, кварцем, инфузорной землей.

Если углерод является важнейшим элементом растительного и животного мира, то кремний безраздельно господствует в царстве минералов и горных пород. Основная часть массы Земли (75%) состоит из различных силикатных пород, тогда как в большинстве живых организмов содержания кремния мало.

Для кремния известны две аллотропные модификации — алмазоподобная (наиболее устойчива) и графитоподобная (в обычных условиях неустойчива). Раньше к аллотропным модификациям относили так называемый аморфный кремний (бурый порошок). Однако позднее было показано, что кристаллические структуры алмазоподобного и амфорного кремния одинаковы, а различия в их внешнем виде, химической активности вызваны размером частиц, наличием примесей. Из-за меньшего размера частиц химически более активен аморфный кремний.

Алмазоподобная модификация кремния (так называемый кристаллический кремний) тугоплавка ($t_{пл} = 1428^\circ C$), отличается высокой твердостью и хрупкостью, имеет металлоподобный черно-серый вид, обладает большей, чем у алмаза, электрической проводимостью и хорошо проводит тепло.

5.12. Особенности химических свойств кремния

В периодической системе элементов кремний расположен непосредственно под углеродом, является его электронным аналогом. Можно было бы ожидать, что оба элемента будут образовывать соединения одинакового типа. В действительности это не так: имея некоторое структурное сходство, соединения кремния химически мало похожи на соответствующие

соединения углерода. Например, аналогичны по составу и непохожи по свойствам метан и силан, диоксиды углерода и кремния.

Причины этих различий обсуждались ранее (см. § 5.6) и обусловлены, главным образом, двумя основными факторами: сравнительно большим радиусом атома кремния и возможностью участия в образовании химических связей 3d-орбиталей кремния.

Радиус атома кремния примерно в 1,7 раза больше, чем углерода, поэтому металлические свойства у кремния выражены сильнее (см. табл. 5.1). Производные кремния с неметаллами более полярны по сравнению с аналогичными соединениями углерода. Возрастание радиуса ведет к увеличению длины и уменьшению прочности химических связей $Si-Si$ по сравнению со связями $C-C$. Кремний в отличие от углерода менее склонен к образованию π -связей за счет валентных p-орбиталей (в случае кремния — 3p), в результате оксид кремния (IV) представляет собой полимерное соединение.

Вовлечение вакантных 3d-орбиталей атома кремния в связеобразование приводит к нескольким результатам:

- понижается устойчивость связей $Si-Si$, $Si-H$, $Si-$ галоген (кроме $Si-F$) к действию воды, щелочей, кислорода;
- резко возрастают валентные возможности кремния: теоретически максимальная валентность кремния равна девяти (по числу орбиталей на третьем энергетическом уровне), тогда как для углерода она составляет четыре. На практике для кремния, как и для углерода, наиболее характерна валентность, равная четырем, но получены и соединения шестивалентного кремния ($H_2[SiF_6]$);

в) вакантные 3d-орбитали кремния могут участвовать в дополнительном $p-d$ -связеобразовании с неподеленными парами p-электронов атомов партнера (рис. 5.6; X-атом азота, хлора, фтора или кислорода). Прочность связей кремния с кислородом, азотом и галогенами из-за дополнительного $p-d$ -связывания выше, чем соответствующих свя-

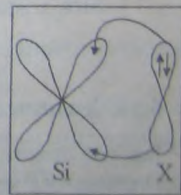


Рис. 5.6. Схема $p-d$ -связеобразования

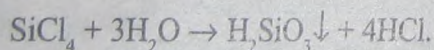
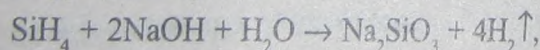
зей для углерода (табл. 5.7). Наоборот, прочность связи Si — H (318 кДж/моль) меньше, чем C — H (441 кДж/моль), так как атом H не имеет неподеленных пар электронов, и в этом случае решающее значение имеет длина связи, которая для кремния (0,148 нм) больше, чем для углерода (0,109 нм).

Таблица 5.7

Значения энергии (кДж/моль) некоторых связей углерода и кремния

Элемент	C	Si	H	O	N	F	Cl
Углерод	346	328,3	441	359,3	206,5	487,7	340,1
Кремний	328,3	222	318	445,1	330,8—350	567,7	382,4

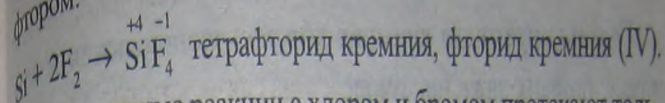
Для химии кремния принципиальное значение имеет сравнительно большая прочность связи его атомов с кислородом, которая из-за π_{p-d} -связывания выше прочности связи между атомами кремния примерно в 2,5 раза. По этой причине земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO_2 , его гидратных форм $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, различных силикатных и алюмосиликатных пород. В случае углерода прочность связи C — O сравнима с прочностью связей C — C, C — Cl и меньше прочности связи C — H. Поэтому все соединения углерода, содержащие связи C — C, C — H, C — Cl, устойчивы по отношению к воде и кислороду. Аналогичные соединения кремния либо воспламеняются на воздухе (кремневодороды), либо легко разлагаются водой, водными растворами щелочей (следующие уравнения реакций даны в упрощенном виде):



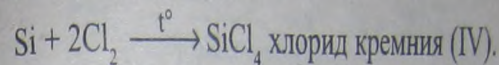
5.13. Химические свойства кремния

Как уже отмечалось, наибольшей химической активностью отличается аморфный кремний. Электроотрицательность его такова (1,74), что в реакциях с неметаллами он проявляет восстановительные свойства.

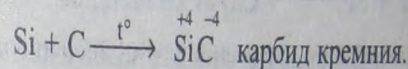
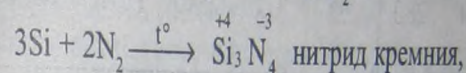
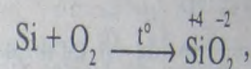
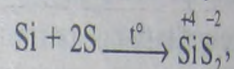
При комнатной температуре кремний реагирует только со фтором:



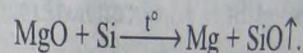
Аналогичные реакции с хлором и бромом протекают только при 400—600°C:



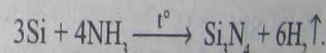
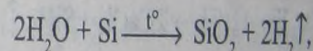
Также при нагревании мелкодисперсный кремний реагирует с кислородом, серой, азотом и углеродом:



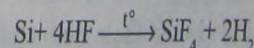
Восстановительные свойства кремний проявляет и в реакциях со сложными веществами. В вакууме расплавленный кремний восстанавливает некоторые металлы из оксидов (кремниетермия):



Тонкодисперсный кремний разлагает воду, реагирует с аммиаком:

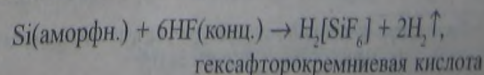


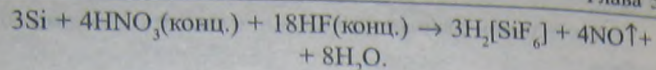
При нагревании газообразный фтороводород взаимодействует с кремнием:



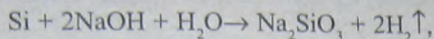
(в более жестких условиях подобным образом взаимодействуют хлороводород и бромоводород).

Водные растворы кислот на кремний не действуют, за исключением смеси плавиковой и азотной кислот; аморфный кремний растворяется в плавиковой кислоте:

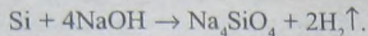




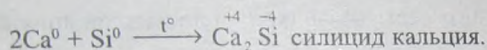
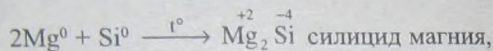
Обе модификации кремния хорошо растворяются в щелочах, причем даже на холоде:



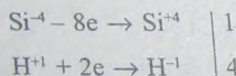
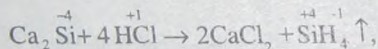
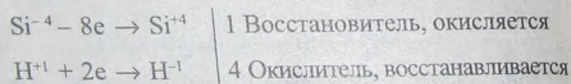
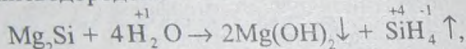
точнее,



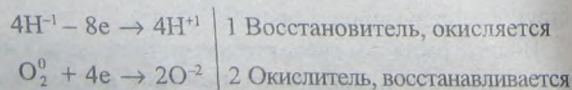
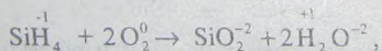
В роли окислителя кремний выступает в реакциях с металлами; полученные соединения называются **силицидами**:



Силициды полностью разлагаются водой и кислотами, при этом выделяется ядовитый газ силан SiH_4 с примесью других кремниеводородов:

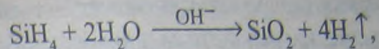


Силан горюч, самовоспламеняется уже на воздухе*:

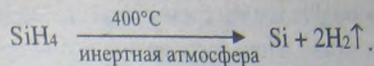


* Точнее, при комнатной температуре сначала воспламеняется не сам силан, а еще менее стойкий дисилан Si_2H_6 .

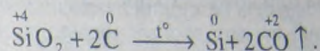
Силан разлагается водными растворами щелочей:



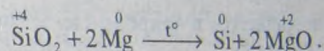
а при нагревании распадается на простые вещества (один из способов получения чистого кремния):



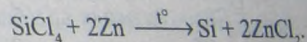
Кремний получают из оксида Si(IV) , восстанавливая его углем в электрических печах:



В лабораторных условиях с этой целью поджигают смесь белого песка (довольно чистый оксид кремния (IV)) и магния:

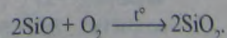


Этим способом получают аморфный кремний, который не отличается высокой чистотой, загрязнен карбидами кремния или магния (SiC , Mg_2Si). Очень чистый кремний (для полупроводниковой промышленности) получают восстановлением хлорида кремния (IV) цинком или натрием, термическим разложением силана:

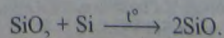


5.14. Оксид кремния (IV)

Для кремния известны оксиды состава SiO и SiO_2 . Моноксид кремния существует только в газовой фазе при высоких температурах в инертной атмосфере; он легко окисляется кислородом с образованием более стабильного оксида Si(IV) :



Оксид кремния (II) получают по реакции:



Оксид кремния (IV), или кремнезем, известен в нескольких формах (кварц, кристобаллит и т. д.)*, отличающихся по физическим свойствам и химической активности. Все формы тугоплавки ($t_{\text{пл}}$ кварца = 1600°C), нелетучи, практически не растворимы в воде. Наиболее химически активна аморфная модификация кремнезема, которая получается при быстром охлаждении расплавленного кварца.

В природе встречаются многие разновидности кремнезема. Главным образом это **кварц**, который известен в виде обычного песка или крупных кристаллов. Некоторые разновидности кварца имеют особые названия: **горный хрусталь** — большие прозрачные кристаллы, **аметист** — фиолетовые прозрачные кристаллы, **дымчатый топаз** — серо-коричневые кристаллы и т. д. **Агат** и **яшма** — это мелкокристаллический кварц с примесями других веществ. Аморфный кремний встречается в природе в виде минерала **опала** и состоит из $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В структуре оксида кремния (IV) каждый атом Si связан с четырьмя атомами кислорода σ -связями, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния. Таким образом, SiO_2

имеет полимерное строение (SiO_2)_n с кристаллической решеткой атомного типа (молекул SiO_2 , при обычных условиях подобных молекулам CO_2 , не существует; SiO_2 — простейшая формула оксида).

В плоскостном изображении строение оксида кремния (IV) показано на рис. 5.7.

В воде SiO_2 в обычных условиях практически не растворим (83 мг/л для аморфной модификации), однако начиная со 150°C его растворимость возрастает; при 500°C 0,25% массы SiO_2 растворяется в водяном паре.

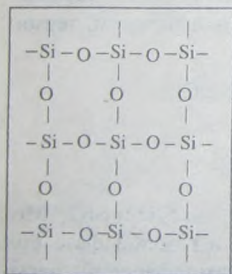
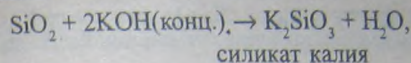


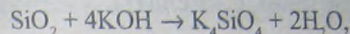
Рис. 5.7. Плоскостное изображение атомной кристаллической решетки оксида кремния (IV)

* Эти формы различаются положением в пространстве тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и прочностью связи Si — O.

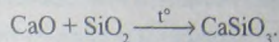
По химическим свойствам SiO_2 — кислотный оксид, вступает в реакции со щелочами, образуя силикаты:



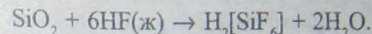
точнее,



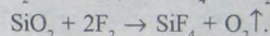
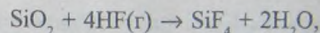
при сплавлении взаимодействует с основными оксидами:



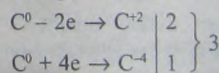
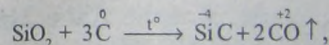
В ряду специфических свойств SiO_2 следует отметить его растворение в плавиковой кислоте (поскольку SiO_2 является одной из составных частей любого стекла, эта реакция называется реакцией «травления стекла»):



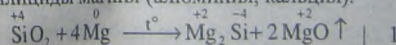
Оксид кремния (IV) реагирует также с газообразными фтороводородом и фтором:



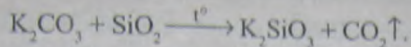
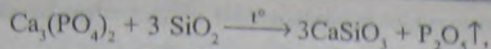
Окислительные свойства для SiO_2 не характерны (степень окисления + 4 для кремния устойчива) и проявляются лишь в реакциях с сильными восстановителями — углем, алюминием, магнием, кальцием (см. § 5.13). В условиях избытка восстановителя образуются карбид кремния:



или силициды магния (алюминия, кальция):



Благодаря высокой температуре плавления ($\approx 3000^\circ\text{C}$) оксид кремния (IV) вытесняет при нагревании из твердых солей более летучие кислотные оксиды:



5.15. Кремниевые кислоты. Силикаты

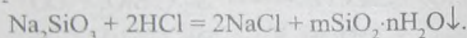
Оксиду кремния (IV) соответствует ряд кислот с общей формулой $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где m и n — целые числа. Например:

H_2SiO_3 — метакремниевая кислота ($m = n = 1$),

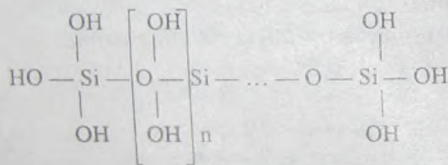
H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота ($m = 1, n = 2$),

$\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_5$ — двуметакремниевая кислота ($m = 2, n = 1$).

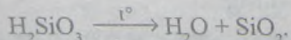
Непосредственно при взаимодействии SiO_2 с водой эти кислоты ввиду практической нерастворимости SiO_2 в воде не образуются. При подкислении водных растворов силикатов в осадок выпадает гидратированный диоксид кремния $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Над осадком в растворе находится часть молекул ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , которая очень неустойчива и со временем обезвоживается, соединяясь в цепи:

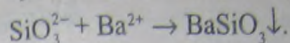
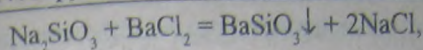


Состав такой цепи можно выразить формулой $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$, соответствующей метакремниевой (или просто кремневой) кислоте, которую обычно упрощенно изображают как H_2SiO_3 . Кремниевая кислота слабая, при незначительном нагревании разлагается:

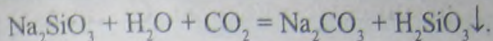


Соли этой кислоты называются **силикатами**. Их получают с использованием SiO_2 либо в результате реакций обмена:

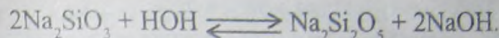
Элементы IVA группы (подгруппа углерода)



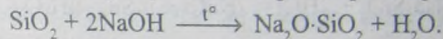
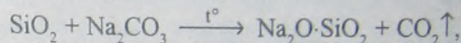
Из своих солей кремниевая кислота вытесняется не только сильными кислотами, но и угольной, которая сильнее ее:



Растворимые в воде силикаты имеют щелочную реакцию из-за гидролиза по катиону (при этом образуются соли подкремниевых кислот):



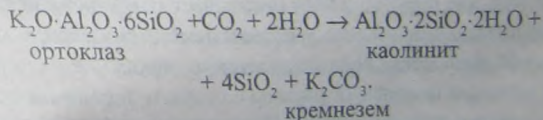
Состав солей кремниевой кислоты часто изображают в виде соединения двух или более оксидов, например $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Силикаты состава $\text{Э}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ называют **растворимым стеклом** (здесь Э — натрий или калий), а их водные растворы — **жидким стеклом**. Натриевое растворимое стекло получают двумя способами:



Все силикаты термически устойчивы, плавятся без разложения.

Исходя из их происхождения, силикаты можно разделить на две группы:

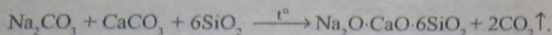
а) **природные силикаты**. К ним относятся: полевой шпат $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; слюда $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; асбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или **каолин**, одна из разновидностей глин, которые образуются при выветривании полевых шпатов):



При разрушении таких силикатов в природе и образовались залежи глины и песка;

б) **искусственные силикаты**. Примером искусственных силикатов может служить обычное оконное стекло, кото-

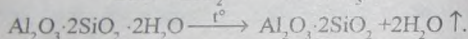
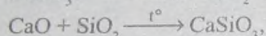
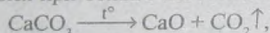
рое получают сплавлением соды Na_2CO_3 , известняка CaCO_3 и кварца SiO_2 :



Заменяя Na_2CO_3 поташом K_2CO_3 , получают **тугоплавкое** стекло; при одновременной замене Na_2CO_3 поташом, а CaCO_3 оксидом свинца получают **хрустальное** стекло. Вводя в исходную смесь добавки оксидов различных металлов, придают стеклу требуемую окраску (Cr_2O_3 — зеленую, CoO — синюю, MnO_2 — красновато-лиловую и т. д.).

Стекло, полученное непосредственно из расплавленного кварца (очень чистый SiO_2), называют **кварцевым**. Кварцевое стекло в отличие от оконного пропускает ультрафиолетовые лучи, имеет очень низкий коэффициент расширения, поэтому не ломается при резких перепадах температур.

Оксид кремния (IV) является неотъемлемой частью всех видов **цемента** — важнейшего строительного материала. Цемент представляет собой мелкодисперсную смесь силикатов, образующихся при обжиге известняка и глины:



Можно считать, что главными компонентами цемента являются оксиды кальция, кремния и алюминия (а также оксид железа (III)).

При смешивании с водой образуются кристаллогидраты, и цемент застывает в камнеподобную массу. Марка цемента (300, 400, 500, 600, 700 и 900) показывает нагрузку (в $\text{кг}/\text{см}^2$), которую выдерживает затвердевший цемент без деформации через 28 дней после его смешивания с водой.

Смешивая цементный раствор с гравием, щебнем и мелким шлаком, получают бетон. При внесении в бетон железной арматуры образуется железобетон. Эти материалы широко применяются в строительной промышленности.

5.16. Использование кремния и его соединений

Из чистого кремния производят полупроводники в электронной промышленности. Из него также изготавливают солнечные батареи для радио- и телеаппаратуры космических аппаратов. Добавки кремния к стали повышают ее кислотоустойчивость.

Оксид кремния (IV) применяется для изготовления различных сортов стекла, производства керамических изделий, цемента. Вытягивая расплавленное стекло через мелкие отверстия, получают **стекловолокно**, ткани из которого нетеряют прочности, химически стойки. Сочетая стеклянное волокно с различными синтетическими смолами, получают ценные конструкционные материалы — **стеклопластики**. Они в 3—4 раза легче стали, однако не уступают ей по прочности, в связи с чем нашли широкое применение в автомобильной, авиационной и судостроительной промышленности.

Наконец, кремнийорганические полимеры применяют для изготовления каучуков, сохраняющих свою эластичность в интервале температур от -60 до $+200^\circ\text{C}$, термостойких лаков, клеев, смазок.

5.17. Дополнения

1. В условиях плазменного состояния обнаружены частицы, содержащие атом углерода в нетипичных валентностях; большинство этих частиц — свободные радикалы: $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{CH}_3$ (валентность три), $\cdot\text{CH}_2$ (валентность два), CH (валентность один). Соединения двухвалентного углерода, так называемые карбены ($:\text{CH}_2$, $:\text{CF}_2$), в качестве промежуточных частиц участвуют во многих органических реакциях, причем существование некоторых из этих частиц доказано экспериментально.

2. Длина связи между атомами углерода в отдельных слоях графита ($0,142$ нм) значительно меньше, чем длина обычной одинарной связи $\text{C} - \text{C}$ ($0,154$ нм). Это является убедительным доказательством наличия сопряжения $2p$ -орбиталей атомов C в слоях графита.

3. Интересен метод получения алмазов из графита действием на графит (в смеси с катализатором) ударной волны, создаваемой взрывом. Мгновенность действия ударной волны порождает чрезвычайно высокие давление и температуру.

4. Как уже отмечалось, простые вещества кремний и германий обладают свойствами полупроводников. Последние по удельному электрическому сопротивлению (или электрической проводимости) занимают промежуточное положение между проводниками и изоляторами (табл. 5.8).

Таблица 5.8

Интервалы удельного электрического сопротивления (мкОм·см) для изоляторов, проводников и полупроводников

Материал	Удельное электрическое сопротивление
Изоляторы	$10^{16} - 10^{26}$
Полупроводники	$10^2 - 10^{16}$
Проводники	$10 - 10^2$

У проводников с ростом температуры электрическая проводимость уменьшается (усиливается хаотическое движение свободных электронов), а у полупроводников — возрастает (разрываются ковалентные связи и число свободных электронов увеличивается).

5. В минералогии твердость минералов оценивают по шкале Мооса:

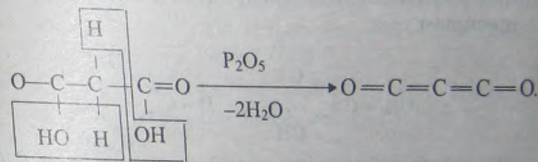
1. Тальк 3. Кальцит 5. Апатит 7. Кварц 9. Корунд
2. Гипс 4. Флюорит 6. Полевой 8. Топаз 10. Алмаз
шпат

Минералы с твердостью 1—2 можно царапать ногтем; минералы, искрящиеся при ударе о сталь, имеют твердость больше 6.

6. Карбиды по характеру связи делят на три группы: **ковалентные**, **ионные** и **металлоподобные**. Ковалентные карбиды (SiC , B_4C) имеют атомную кристаллическую решетку,

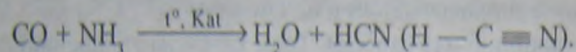
обладают высокой химической устойчивостью, твердостью. Ионные карбиды содержат в узлах кристаллической решетки катионы металлов (щелочных, щелочноземельных, магния, алюминия, лантаноидов) и анионы (C^{4-} , C_2^{4-} , C_3^{4-} , C_2^{2-}). Металлоподобные карбиды (или карбиды внедрения) образуют большинство металлов d-семейства. В этом случае атомы углерода занимают пустоты в структуре металла, образуя сплавы нестехиометрического состава. Металлоподобные карбиды, подобно ковалентным, обладают высокой химической устойчивостью к большинству реагентов и значительной твердостью, что позволяет использовать их как абразивные материалы и материалы жаростойких покрытий. Например, на основе карбида вольфрама WC изготавливают режущие инструменты (материал «победит»).

7. Наряду с наиболее распространенными CO и CO_2 для углерода лабораторным синтезом получен ряд других оксидов: C_3O_2 , C_5O_2 , C_6O_9 , C_{12}O_9 и др. Оксид C_3O_2 имеет линейное строение $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ и его получают дегидратацией малоновой кислоты:

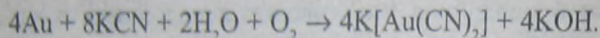


8. На примере молекулы CO наглядно видна условность понятия «степень окисления». Считается, что в этой молекуле степень окисления углерода равна +2, а кислорода –2. Эксперимент, однако, показывает, что в молекуле CO эффективный заряд на атоме углерода отрицательный, а на атоме кислорода — положительный. Это объясняется тем, что перенос электронной плотности с атома кислорода на углерод более эффективен, чем в обратном направлении. Наличие двух разнонаправленных механизмов переноса электронной плотности в молекуле CO приводит также к тому, что ее полярность (дипольный момент) ниже ожидаемой на основании разности электроотрицательностей атомов C и O .

9. Важными соединениями углерода являются цианистая (синильная) кислота HCN и ее соли — цианиды. Цианистая кислота может быть получена из аммиака по реакции

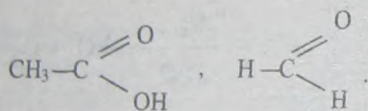


И сама кислота, и ее соли чрезвычайно ядовиты, так как вызывают паралич дыхания из-за взаимодействия с ионами железа гемоглобина. Водные растворы цианидов калия и натрия в присутствии атмосферного кислорода реагируют с золотом. На этом основано их применение для извлечения золота из руды:

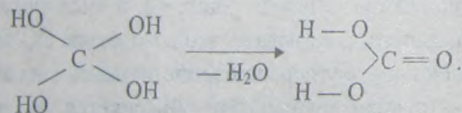


10. Получить угольную кислоту в свободном виде удалось лишь на холоде при -30°C , проводя реакцию обмена между хлороводородом и гидрокарбонатом в жидком эфире. При этих условиях кристаллы кислоты довольно устойчивы, однако они сразу же разлагаются на CO_2 и H_2O при повышении температуры до комнатной.

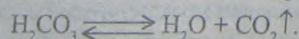
11. Для понимания химических свойств углерода важно, что его координационное число в соединениях кислородом не превышает трех:



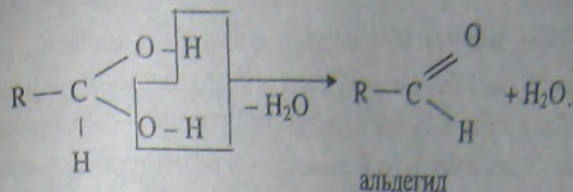
Поэтому (в отличие от кремния) кислота состава $\text{C}(\text{OH})_4$ для углерода неизвестна, так как она легко теряет воду, превращаясь в H_2CO_3 :



Сравнительно объемистые гидроксильные группы из-за стерического расталкивания между собой не могут удержаться при малом для них по размерам атоме углерода; угольная кислота неустойчива и также легко теряет воду:



По тем же причинам неустойчивы, например, спирты, содержащие при одном атоме С более одной гидроксильной группы. Такие спирты, отщепляя воду, превращаются в карбоновые кислоты, альдегиды или кетоны:

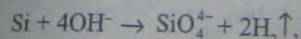


12. Склонность к цепеобразованию у кремния выражена достаточно сильно, хотя и слабее, чем у углерода. Аналогичные по составу углеводородам соединения кремния с водородом (кремневодороды) линейного или разветвленного строения могут содержать до восьми атомов кремния. Однако в противоположность инертным углеводородам все кремневодороды весьма реакционноспособны (в частности, воспламеняются на воздухе и сгорают с образованием SiO_2 и H_2O).

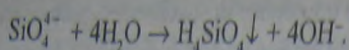
13. Взаимодействие кремния и оксида кремния (IV) с плавиковой кислотой или фтороводородом энергетически выгодно, так как в этом случае формируются очень прочные связи $\text{Si} - \text{F}$ (более прочные, чем связи $\text{Si} - \text{O}$ в SiO_2 , см. табл. 5.7). Образующаяся при этом в случае с плавиковой кислотой гексафторокремниевая кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ по силе близка к серной.

14. Приведенное в основном тексте уравнение реакции силицида магния с соляной кислотой очень упрощенное. На самом деле получается сложная смесь, состоящая из водорода, оксида кремния (IV), силанов состава $\text{SiH}_4 - \text{Si}_5\text{H}_{12}$. Объемная доля простейшего силана SiH_4 в газовой смеси не превышает 40%.

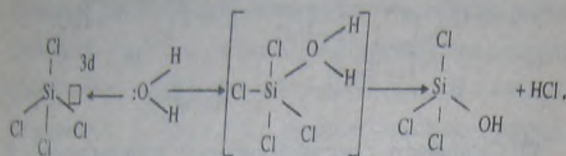
15. Кремний легко реагирует даже с разбавленными растворами щелочей, т. е. в присутствии небольших количеств ионов OH^- :



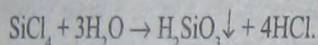
так как далее гидроксид-ионы образуются в процесс гидролиза аниона SiO_4^{4-} :



16. Схему разрушения связей кремния под влиянием взаимодействия его вакантных 3d-орбиталей с неподеленными парами электронов реагента покажем на примере реакции гидролиза одной связи Si — Cl:



Процесс протекает до полного гидролиза связей Si — Cl с образованием гидратных форм оксида кремния (IV). Упрощенно можно записать:



17. Изображение состава солей кремниевых кислот в виде, например, Na_2SiO_3 весьма упрощенно и создает иллюзию существования в них двойных связей Si = O. На самом деле таких связей (равно как и связей Si = Si) нет ни в одном соединении кремния. Во всех силикатных формах каждый атом кремния тетраэдрически связан с четырьмя атомами кислорода, а отдельные тетраэдры соединяются вершинами между собой (рис. 5.8).

18. Процесс затвердевания силикатцемента (портландцемента) протекает в три стадии. Сначала поверхностные слои цемента взаимодействуют с водой:

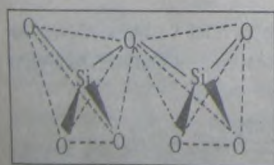
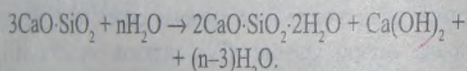
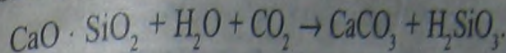


Рис. 5.8. Схема объединения двух тетраэдров SiO_4^{4-}

Затем из тестообразной массы выделяется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который обволакивает зерна цемента, соединяя их между собой. Эта вторая стадия носит название «схватывание цемента». Далее развивается третья стадия — образование кри-

Элементы IVA группы (подгруппа углерода)

гидратов силиката кальция (кристаллизация) или отверждение. Частицы гидроксида кальция укрупняются и уплотняются. Затвердевание обычного цемента связано с образованием карбоната кальция под действием влаги и углекислого газа воздуха:



19. Радиоактивность изотопа $^{14}_6\text{C}$ используется для определения возраста умерших организмов с помощью так называемого радиоуглеродного метода. Суть метода состоит в следующем. В любом органическом веществе присутствует радиоактивный изотоп $^{14}_6\text{C}$, который поступает в него в результате обмена с углекислым газом при фотосинтезе. Пока организм живет, содержание $^{14}_6\text{C}$ в нем поддерживается постоянным, так что на 1 г естественного углерода приходится 14 актов радиоактивного распада в минуту. Когда организм погибает и выбывает из цепочки круговорота углерода, содержание изотопа $^{14}_6\text{C}$ в нем постепенно уменьшается, так как его распад происходит, но новых поступлений в организм не наблюдается. Период полураспада изотопа $^{14}_6\text{C}$ равен 5570 лет, следовательно, через это время на 1 г углерода, содержащегося в умершем организме, уже будет не 14, а 7 распадов в минуту. На практике для определения в годах возраста t умершего организма используется формула (число распадов A измеряется в пересчете на 1 г углерода в минуту):

$$t = 8040 \ln \frac{14}{A}$$

С помощью радиоуглеродного метода было сделано немало исторических открытий, например определение возраста Туринской плащаницы (полотно, в которое после распятия было завернуто тело Иисуса Христа) и мунифицированных египетских фараонов.

20. Отдельные молекулы SiO_2 были получены при 20 К в атмосфере аргона. Установлено, что строение этих молекул такое же, как и оксида углерода (IV), т. е. между атомами Si и O образуются двойные связи: $\text{O} = \text{Si} = \text{O}$.

21. Энтальпия атомизации $\Delta H_{\text{атом}}$ — это энтальпия эндотермического разложения вещества на свободные атомы. Энтальпия атомизации характеризует энергию связи между структурными единицами вещества: чем больше значение имеет $\Delta H_{\text{атом}}$, тем прочнее связь между частицами (атомами или молекулами), составляющими вещество.

22. В последние годы искусственно получена еще одна аллотропная модификация углерода — графин. Это вещество со сложной структурой, аналогичной графиту. Каждый слой графина состоит из шестичленных бензольных колец, связанных метиленовыми мостиками:

