

М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА  
М.А. СВИРЯЕВА

## ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (ЧАСТЬ 3)



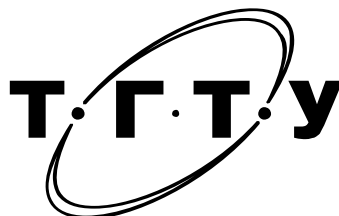
ИЗДАТЕЛЬСТВО ФГБОУ ВПО «ТГТУ»

Министерство образования и науки Российской Федерации  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
Учреждение высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»**

**М.И.ЛЕБЕДЕВА, И.А. АНКУДИМОВА, М.А. СВИРЯЕВА**

**ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (ЧАСТЬ 3)**

Рекомендовано Учёным советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов нехимических специальностей  
дневной и заочной форм обучения



---

Тамбов  
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
2014

УДК 54(076.1)  
ББК Г1я73-1  
Л33

Рецензент  
Кандидат химических наук, доцент,  
кафедрой природопользования и защиты окружающей среды ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
*И.В. Якунина*

Кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и  
неорганической химии ФГБОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»  
*Н.В. Вerveкина*

Лебедева М.И.  
Химия элементов (часть 3) : учебное пособие / М.И. Лебедева, И.А. Анкудинова,  
М.А. Свириева. - Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. - 133 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с Федеральным Государственным образовательным стандартом. Рассмотрены s-, p-, d-элементы, их химические свойства, получение и применение; важнейшие соединения этих элементов, их свойства, получение и применение.

Предназначен для студентов первого курса нехимических специальностей всех форм обучения.

УДК 54(076.1)  
ББК Г1я73-1

**ISBN**

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2014

## ВВЕДЕНИЕ

После изучения основных теоретических разделов химии закономерным является переход к увлекательному путешествию по периодической системе элементов Д.И. Менделеева, то есть к изучению свойств химических элементов и их соединений, так как свойства веществ легче всего выявить и познать исходя из строения атомов, молекул и других частиц, образующих эти вещества.

В данном модуле представлен сжатый курс по химии элементов, рассчитанный на студентов нехимических специальностей. Современная неорганическая химия - конгломерат многих направлений исследования отдельных химических элементов и их соединений. Поскольку накопленный поток информации в этом направлении очень велик, представляется целесообразным более подробное рассмотрение наиболее важных элементов и их соединений и исключение из курса некоторых разделов: f-элементы, подгруппы галлия, титана, ванадия, платины и благородные (инертные) газы.

Прочитав материалы учебного пособия Вы узнаете тайны знаменитых алмазов и талой воды, причины гибели кораблей, а также получение питьевой воды из морской воды, определите «на глаз» какого элемента не хватает в «рационе» растения и т.д. В учебнике приведено несколько рисунков, иллюстрирующих различные «профессии» элементов, как они «работают» в различных областях народного хозяйства.

В основе классификации элементов – сопоставление физических и химических свойств элементов с их электронным строением, что делает описательную химию значительно более интересной и легко запоминающейся: s-элементы (типичные металлы); p-элементы (преимущественно неметаллы); d-элементы (переходные элементы).

s-Элементы I группы (щелочные металлы) на внешнем уровне имеют один электрон, а II группы – 2 электрона, поэтому они легко отдают эти электроны, приобретая устойчивую электронную конфигурацию благородных газов. Для них характерны ярко выраженные металлические и восстановительные свойства. Обладая низким значением электроотрицательности, они образуют соединения с водородом – гидриды, с кислородом – основные оксиды, с неметаллами – сульфиды, галогениды и т.д.

Неметаллы в основном располагаются в конце периодов, число внешних электронов у их атомов, как и у всех атомов элементов главных подгрупп, равно номеру группы. Как известно, способность присоединять электроны в периоде возрастает по мере приближения к благородному газу, а в группе – по мере уменьшения радиуса атома. Для завершения внешних электронных уровней атомы неметаллов присоединяют электроны и являются окислителями. Активнее всех присоединяет электрон атом фтора. У большинства остальных элементов-неметаллов эта способность уменьшается в таком порядке: O, Cl, N, S, C, P, H, Si. Это объясняется уменьшением величины их относительной электроотрицательности. Взаимодействуя с металлами, типичные неметаллы образуют соединения с ионной связью, например, хлорид натрия (NaCl), оксид кальция (CaO), сульфид калия (K<sub>2</sub>S). С водородом неметаллы образуют летучие соединения, например, фтороводород (HF), сероводород (H<sub>2</sub>S), аммиак (NH<sub>3</sub>), метан (CH<sub>4</sub>). При растворении в воде водородные соединения галогенов, серы, селена и теллура образуют кислоты той же формулы, что и сами водородные соединения: HF, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. С кислородом неметаллы образуют кислотные оксиды. В одних оксидах они проявляют максимальную степень окисления, равную номеру группы (например, SO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), в других – более низкую (например, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кислотным оксидам соответствуют кислоты, причем из двух кислот одного неметалла сильнее та, в которой он проявляет более высокую степень окисления. Например, азотная кислота (HNO<sub>3</sub>) сильнее азотистой (HNO<sub>2</sub>), а серная кислота (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) сильнее сернистой (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

Особенности электронного строения атомов переходных металлов определяют ряд их общих свойств:

1. Все простые вещества – типичные металлы;

2. Разнообразие степеней окисления от нулевой до +7;
3. Соединения этих элементов, как правило, обладают разнообразной окраской и магнитными свойствами;
4. Устойчивость соединений в высших степенях окисления с увеличением порядкового номера в подгруппах увеличивается, а окислительные свойства уменьшаются;
5. По мере возрастания степени окисления элемента кислотный характер оксидов и гидроксидов и их окислительная способность возрастают.

При описании химии элементов характерен теоретико-практический уклон, что представляется очень полезным для будущих инженеров – специалистов в области механизации сельского хозяйства, стандартизации и других отраслей народного хозяйства.

Учебное пособие «Химия элементов» (учебной дисциплины «Химия»), для студентов первого курса всех специальностей и форм обучения формирует общекультурную (ОК-10) или профессиональную (ПК-2) компетенции. Формирование данных компетенций является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата. Общая характеристика этих компетенций, формируемых при использовании данного учебного пособия:

1. Определение, содержание и основные сущностные характеристики компетенции

*Под «компетенцией» понимается:*

ОК-10 — способность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования.

ПК-2 — *понимается* способность выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат.

2. Место и значимость данной компетенции в совокупном ожидаемом результате образования выпускника вуза по завершении освоения компетентностно-ориентированной ООП ВПО по направлению подготовки

Формирование компетенции ОК-10 является важным фактором подготовки выпускника бакалавриата к выполнению следующих видов деятельности и способствует успешности решения следующих профессиональных задач:

*производственно-технологическая деятельность:*

- организация входного контроля сырья и материалов с позиций энерго- и ресурсосбережения при их переработке;
- контроль качества выпускаемой продукции и ресурсо-, энергопотребления технологических процессов с использованием стандартных методов;
- участие в работе центральных заводских лабораторий и лабораторий санитарно-эпидемиологического контроля, в отделах охраны окружающей среды предприятий химической, нефтехимической, биотехнологической и смежных отраслей промышленности;

*организационно-управленческая деятельность:*

- участие в реализации новых технологических процессов;

*научно-исследовательская деятельность:*

- планирование и проведение экспериментальных исследований по энерго- и ресурсосбережению, обеспечению экологической безопасности при реализации технологического процесса и анализ их результатов.

Формирование компетенции ОК-10 предполагает параллельное формирование средствами дисциплины «Химия» компетенций: способностью логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-4); способностью собирать, обобщать, обрабатывать и интерпретировать информацию, необходимую для формирования суждений по соответствующим социальным, научным и этическим проблемам (ОК-16).

Компетенция ПК-2 позволяет выявить естественнонаучную сущность проблем, возникающих в ходе профессиональной деятельности, привлечь для их решения соответствующий физико-математический аппарат. Формирование компетенции ПК-2 обеспечит решение профессиональной задачи: разработка и организация производства инновацион-

ного продукта, а также создаст основу для формирования компетенции ПК-5 (способностью владеть основными приемами обработки и представления экспериментальных данных).

*Принятая структура компетенции ОК-10:* способствует использованию основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности на основе сформированных:

*знаний:*

- основных свойств химических элементов;
- методов описания химических элементов;
- химических свойств химических элементов;

*умений:*

- использования физических и химических свойств химических элементов при анализе и решении проблем энерго- и ресурсосбережения;
- выполнять основные химические операции;
- использовать основные свойства химических элементов, термодинамические справочные данные и количественные соотношения химии для решения профессиональных задач;

*навыков:*

- теоретическими методами описания свойств химических элементов;
- экспериментальными методами определения физико-химических свойств химических элементов.

*Принятая структура компетенции ПК-2:* определяет его готовность реализовать себя в инновационной сфере через способность обосновывать принятие технического решения при разработке проекта, выбирать технические средства и технологии, в том числе с учетом экологических последствий их применения на основе сформированных:

*знаний:*

- основ естественнонаучных дисциплин;
- характеристик химических элементов;
- законов естественнонаучных дисциплин и закономерностей развития техники;
- основных химических элементов, определяющих инновационный характер развития техники;
- основных технических средств современного наукоёмкого производства;
- прогрессивных энергоэффективных технологий;
- взаимосвязи производственно-технологической деятельности и экологической ситуации;

*умений:*

- анализировать химические элементы;
- принимать обоснованные технические решения по созданию новых видов техники и разработке эффективных технологий;
- привлечь для решения соответствующий физико-математический аппарат;
- оценивать экологические последствия принимаемых решений;

*опыта:*

- принятия технических решений при выборе нововведения для инновации;
- выбора наиболее оптимальных для субъекта физико-математического аппарата для деятельности технических средств и технологий, необходимых для реализации принятого технического решения;

*навыков:*

- принятия технических решений на основе анализа логистической кривой, других законов и закономерностей развития техники;
- решения изобретательских задач для принятия технического решения по созданию современных технических и производственно-технологических систем;
- профессионально значимых личностных качеств, прежде всего, интеллекта, рассудительности;
- нравственных характеристик и лидерских качеств личности;

- способности органично сочетать индивидуальные цели и цели общества в процессе профессиональной деятельности.

«Геохимия научно изучает химические элементы, то есть атомы земной коры, и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения»  
Владимир Иванович Вернадский (1863-1945)

## I. s-Элементы I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева

### 1. Общая характеристика

Металлы главной подгруппы первой группы — литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций — называются **щелочными металлами**. Это название связано с тем, что гидроксиды двух главных представителей этой группы — натрия и калия — издавна были известны под названием щелочей. Из этих щелочей, подвергая их в расплавленном состоянии электролизу, Хемфри Дэви (1778-1829) в 1807 г. впервые получил свободные калий и натрий.



**Хемфри Дэви  
(1778–1829)**

Входящие в состав главной подгруппы II группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева химические элементы: кальций, стронций и барий издавна получили название **щёлочземельных металлов**. Происхождение этого названия связано с тем, что гидроксиды кальция, стронция и бария, так же, как и гидроксиды натрия и калия, обладают щелочными свойствами, оксиды же этих металлов по их тугоплавкости сходны с оксидами алюминия и оксидами тяжёлых металлов, носившими общее название *земель*.

Во внешнем электронном слое атомы щелочных металлов имеют по одному электрону. Во втором снаружи электронном слое у атома лития содержатся два электрона, а у остальных атомов по восемь электронов. Атомы этих элементов довольно легко отдают внешний электрон, проявляя постоянную степень окисления равную +1 (являются сильными восстановителями). Образующиеся при этом однозарядные, положительные ионы имеют устойчивую электронную структуру соответствующего благородного газа. Легкость отдачи внешних электронов характеризует рассматриваемые элементы как наиболее типичные представители металлов - металлические свойства выражены у них особенно резко.

Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем уровне имеют по два электрона. Отдавая их, они проявляют в соединениях степень окисления +2. Являются сильными

восстановителями, однако, несколько более слабые, чем щелочные металлы. Основные характеристики элементов представлены в табл. 1 (франций и радий – радиоактивные, не показаны в табл. 1), Внешний вид, хранение и кристаллическая решетка щелочных металлов на рис. 1.

### 1 Основные характеристики элементов

Характеристика	Элементы I группы					Элементы II группы				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная структура внешнего слоя	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
Радиус атома, нм	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267	0,112	0,160	0,197	0,150	0,222
Потенциал ионизации, $I_1$ , В	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21
Плотность, $г/см^3$	0,536	0,966	0,863	1,520	1,890	1,848	1,740	1,540	2,630	3,760
Температура плавления, $^{\circ}C$	180,5	98,0	63,5	39,5	28,4	1287	650	852	770	710

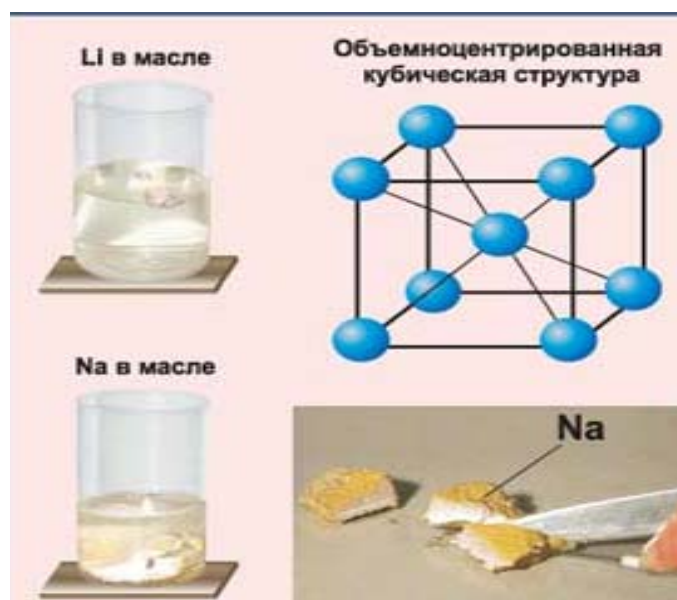


Рис. 1. Внешний вид, хранение и кристаллическая решётка щелочных металлов

### 2. Нахождение в природе и получение

Наиболее распространёнными в земной коре являются натрий, кальций и магний. В свободном состоянии металлы подгрупп лития и бериллия не встречаются, а соединения рубидия и цезия встречаются в виде примесей к солям натрия и калия. Укажем здесь только основные природные соединения, в скобках названия минералов:  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$  (сподумен);  $NaCl$  (поваренная, каменная соль, галит),  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (мирабилит, глауберова соль);  $KCl \cdot NaCl$  (сильвинит);  $NaNO_3$  (чилийская селитра);  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (карналлит),  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (берилл);  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  (доломит);  $CaCO_3$  (кальцит);  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (гипс);  $SrCO_3$  (стронционит);  $BaSO_4$  (барит).

Замечательным результатом электрохимических работ было проведённое английским химиком Дэви разложение расплавов щёлочей и получение новых элементов – калия



и натрия (1807). До этого никому никаким способом не удавалось разложить на элементы гидроксиды калия и натрия. Позже Дэви (1808) получил электролизом барий, кальций, стронций, магний и бор. Кстати, открытие натрия стоило ему очень дорого: образовавшийся при электролизе металлический натрий в виде мелких шариков поднялся на поверхность расплава и воспламенился. Произошёл взрыв. Осколки стекла попали учёному в глаза. Несмотря на то, что на один глаз Дэви ослеп, его энтузиазм и преданность науке не уменьшились. Когда Дэви докладывал о своих открытиях на заседании Лондонского химического общества один из присутствующих произнёс: «Эдак, пожалуй, с помощью электричества будут получать золото, бриллианты и ещё чёрт знает что!...».

Сейчас натрий получают электролизом расплава хлорида натрия в специальных электролитических устройствах – электролизёрах. На рис. 2 представлен электролизёр Г. Даунса. Он сконструирован таким образом, чтобы натрий и хлор не могли вступать в контакт друг с другом и снова образовывать хлорид натрия. Предусмотрено также, чтобы натрий не вступал в контакт с воздухом и не образовывал оксид. К хлориду натрия добавляют хлорид кальция, что позволяет понизить его температуру плавления приблизительно до 600 °С (для чистого хлорида натрия она равна ~800 °С).

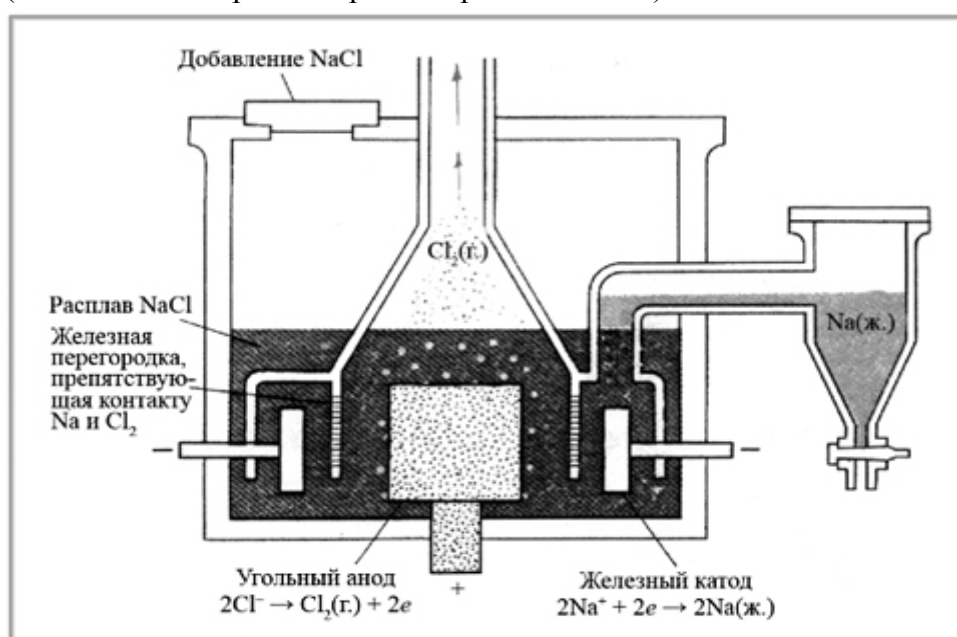
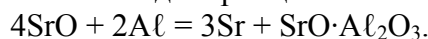


Рис. 2. Электролизёр Даунса для промышленного получения натрия

Li, Na, K, Mg и Ca получают электролизом расплавов их солей с добавками, понижающими температуру плавления расплава

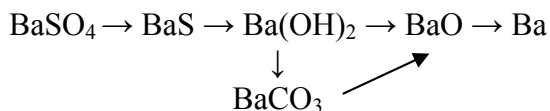


Металлический стронций получают электролизом смеси расплавленных хлоридов стронция (85 %) и калия (аммония) на никелевом или железном катоде при 800 °С. Полученный этим методом стронций обычно содержит 0,3-0,4 % калия. Используют также высокотемпературное восстановление оксида стронция алюминием



Для металлотермического восстановления оксида стронция также применяют кремний или ферросилиций.

Барий получают по схеме

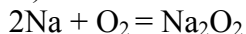


### 3. Химические свойства

Обладают ярко выраженными металлическими свойствами за исключением амфотерного элемента - бериллия.

1. *Взаимодействие с водородом.* Непосредственно взаимодействует с этими элементами, образуя гидриды ( $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{MgH}_2$ )

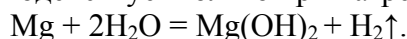
2. *Взаимодействие с кислородом.* При взаимодействии щелочных металлов с кислородом только литий образует обычный оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ , остальные металлы образуют пероксиды ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) и надпероксиды ( $\text{KO}_2$ )



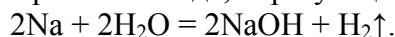
для получения оксида натрия ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) используют реакцию



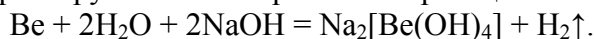
3. *Взаимодействие с водой и разбавленными растворами щелочей.* С водой не взаимодействует только бериллий, так как поверхность его покрыта защитной оксидной плёнкой. Магний с водой взаимодействует только при нагревании



Остальные металлы легко растворяются в воде, образуя щёлочи

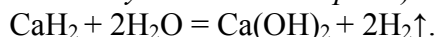


С растворами щёлочей реагирует только бериллий по реакции

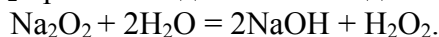


### 4. Важнейшие соединения

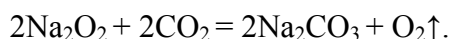
*Гидриды.*  $\text{MeH}$  и  $\text{MeH}_2$  - сильные восстановители. Гидриды ряда  $\text{NaN} - \text{CsH}$  подвергаются термической диссоциации не плавясь,  $\text{LiH}$  более устойчив, а термическая устойчивость гидридов в ряду  $\text{BaH}_2 - \text{BeH}_2$  понижается. Они энергично реагируют с водой, образуя  $\text{H}_2$  (их называют *компактной упаковкой водорода*)



*Пероксиды.*  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KO}_2$  при взаимодействии с водой образуют щёлочи и  $\text{H}_2\text{O}_2$



Стиральные порошки с добавлением  $\text{Na}_2\text{O}_2$  имеют сильную щелочную реакцию и оказывают отбеливающее действие. Их используют для регенерации  $\text{O}_2$  и поглощения  $\text{CO}_2$

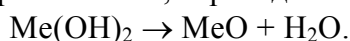


*Гидроксиды.* В ряду  $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$  наибольшее сходство наблюдается у гидроксидов  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ , что объяснимо строением атомов и их энергетическими характеристиками. Малые значения первых потенциалов ионизации, большие эффективные радиусы атомов, резко сокращающиеся при образовании иона, - все это предопределяет возрастание химической активности по мере увеличения порядкового номера элемента.

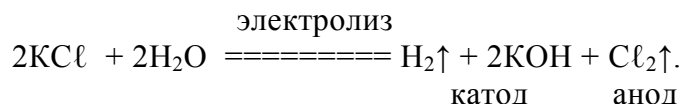
Гидроксиды  $\text{MeOH}$  - кристаллические белые вещества сравнительно легкоплавкие, термически очень устойчивые. При нагревании они испаряются без потери воды, только  $\text{LiOH}$  теряет воду, образуя  $\text{Li}_2\text{O}$ .  $\text{MeOH}$  очень хорошо растворяются в воде и спиртах, за исключением  $\text{LiOH}$ . В ряду  $\text{LiOH} - \text{CsOH}$  растворимость увеличивается.

Гидроксиды  $\text{Me}(\text{OH})_2$  - белые порошкообразные вещества с ионной кристаллической решёткой. Они могут быть получены в безводном состоянии и в виде кристаллогидратов с 1, 2, 3, 8 молекулами воды. Растворимость в воде относительно невелика и увеличивается при переходе от  $\text{Be}(\text{OH})_2$  к  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с повышением температуры уменьшается. *Известковая вода - насыщенный водный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .*

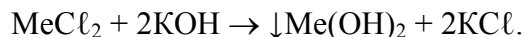
При нагревании  $\text{Me}(\text{OH})_2$  разлагаются, переходя в оксиды



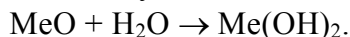
Получают NaOH и KOH электролизом водных растворов соответствующих хлоридов



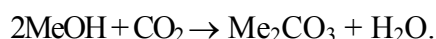
Так как Be(OH)<sub>2</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub> плохо растворимы в воде, то их получают обменной реакцией со щелочами



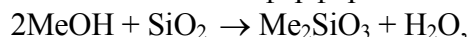
В виду амфотерности Be(OH)<sub>2</sub> следует избегать избытка щёлочи. Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> получают взаимодействием соответствующих оксидов с водой



**Химические свойства.** Гидроксиды щелочных металлов - сильные электролиты, в воде полностью диссоциированы на ионы. Они (кроме LiOH) энергично поглощают из воздуха влагу и CO<sub>2</sub>

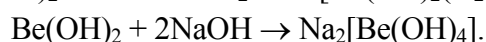
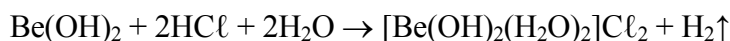


При сплавлении щёлочей в стеклянной или фарфоровой посуде они её разрушают



а при доступе кислорода разрушают и платину. Твёрдые гидроксиды и их концентрированные растворы разрушают живые ткани.

Характер диссоциации Me(OH)<sub>2</sub> закономерно изменяется от Be(OH)<sub>2</sub> (амфотерен) до Ba(OH)<sub>2</sub> (сильное основание). Be(OH)<sub>2</sub>, растворяясь в кислотах и щёлочах, образует гидроксокомплексы



Mg(OH)<sub>2</sub> проявляет только основные свойства, слабый электролит.

## 5. Соли

**Галогениды.** MeГ и MeГ<sub>2</sub> - бесцветные кристаллические вещества, как правило, с ионной кристаллической решёткой типа NaCl. Термически устойчивы. Хорошо растворимы в воде, за исключением LiF, NaF, MgF<sub>2</sub> ... BaF<sub>2</sub>.

Широкое применение в промышленности и быту получили их хлориды. Так KCl наряду с KNO<sub>3</sub> используется как удобрение в сельском хозяйстве, NaCl - консервант и охлаждающий рассол. Из него получают многие важные химические соединения: гидроксид натрия, хлор, натрий, соду.

**Карбонаты.** Наибольшее значение имеет сода (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Вырабатывается она или в безводном состоянии ("кальцинированная сода") или в виде выветривающегося на воздухе кристаллогидрата Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O ("кристаллическая сода"). Потребителями соды являются многие отрасли промышленности: стекольная, целлюлозно-бумажная, текстильная, нефтяная, мыловаренная. Кислая соль гидрокарбонат натрия (NaHCO<sub>3</sub>) применяется в пищевой промышленности и в медицине под названием «питьевой соды».

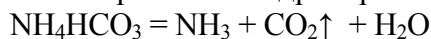
Основным промышленным методом получения соды является - аммиачный (метод Эрнеста Сольве (1838-1922)). Он заключается в том, что концентрированный раствор хлорида натрия насыщают углекислым газом и аммиаком



Гидрокарбонат натрия малорастворим в воде, и выпадает в осадок. Его отфильтровывают и прокаливают. При нагревании гидрокарбоната натрия образуется карбонат натрия, или кальцинированная сода, а сам процесс называется кальцинацией



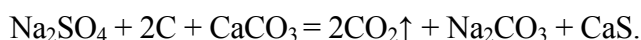
Одновременно разлагаются и примеси - гидрокарбонат и хлорид аммония



Для получения чистой питьевой соды  $\text{NaHCO}_3$  очищенный раствор карбоната натрия насыщают углекислым газом

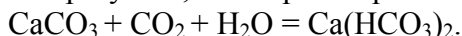


При наличии природных источников  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  рентабельным может быть и более старый, сульфатный способ производства соды (Никола Леблана (1742-1806), 1791 г). Последний осуществляется путем сплавления при  $1000^\circ\text{C}$  смеси  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , известняка и угля



От малорастворимого  $\text{CaS}$  сода отделяется путём обработки плава водой.

Карбонат кальция может растворяться в воде, особенно если она содержит большое количество  $\text{CO}_2$ , при этом образуется, более растворимый, гидрокарбонат кальция



Растворение известняка в подземных водах представляет другой пример подобного химического равновесия. Поведение системы, состоящей из карбоната кальция, диоксида углерода и воды, определяется химическим равновесием между  $\text{CaCO}_3$  и его ионами в растворе, а также равновесием между  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионами и  $\text{CO}_2$ , растворённым в воде. Этим объясняется образование сталактитов (рис 3).

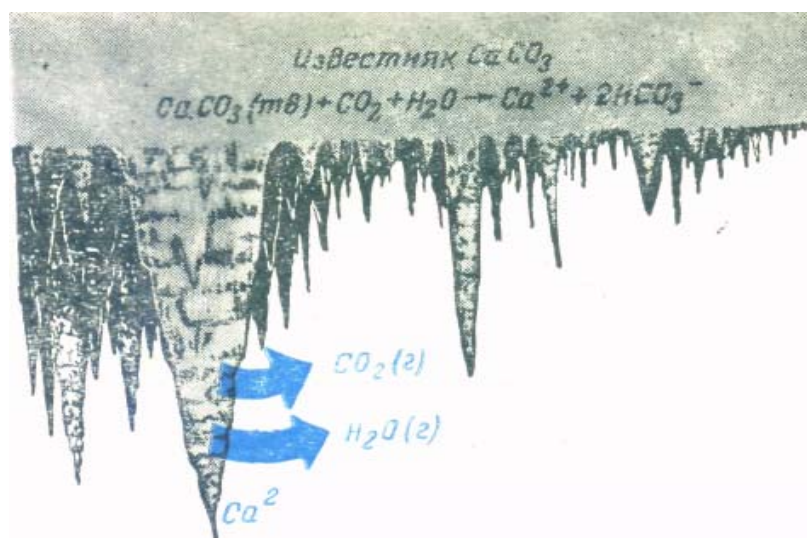


Рис. 3. Сталактиты, образовавшиеся в результате установления равновесия в процессе растворения  $\text{CaCO}_3$

## 6. Жёсткость воды и способы её устранения

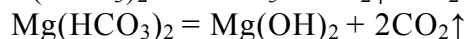
Ввиду широкой распространённости кальция, соли его почти всегда содержатся в природной воде. Из природных солей кальция только гипс несколько растворим в воде, однако, если вода содержит диоксид углерода, то карбонат кальция тоже может переходить в раствор в виде гидрокарбоната  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется *жёсткой водой* в противоположность *мягкой воде*, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

Суммарное содержание этих солей в воде называется ее *общей жёсткостью*. Она подразделяется на *карбонатную* и *некарбонатную* жёсткость. Первая из них обуслов-

лена присутствием гидрокарбонатов и карбонатов кальция и магния, вторая - присутствием сульфатов и хлоридов кальция и магния.

При кипячении гидрокарбонаты Ca и Mg разлагаются

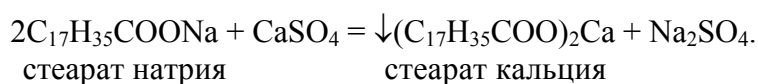


и происходит устранение жёсткости, поэтому эту жёсткость называют *временной*.

Некарбонатная (*постоянная*) жёсткость не устраняется при кипячении. *Степень жёсткости* - суммарное содержание ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , выраженная мэкв/дм<sup>3</sup> (один мэкв жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Mg}^{2+}$ ).

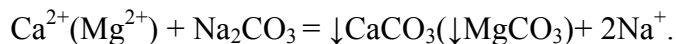
По жёсткости природные воды делятся на: очень мягкие (до 1,5 мэкв/дм<sup>3</sup>), мягкие (< 3 мэкв/дм<sup>3</sup>), жёсткие или средние (3 -10 мэкв/дм<sup>3</sup>), высокой степени жёсткости (>10 мэкв/дм<sup>3</sup>). Присутствие в воде больших количеств солей кальция и магния делают воду непригодной для многих технических целей. Так, при продолжительном питании паровых котлов жёсткой водой их стенки постоянно покрываются плотной коркой накипи, что сильно снижает передачу теплоты стенками котла и увеличивается расход топлива. Кроме того, она может служить причиной образования трещин и вздутий, как в кипячительных трубах, так и на стенках котла.

Жёсткая вода не даёт пены с мылом, так как содержащиеся в мыле растворимые натриевые соли жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой — переходят в нерастворимые кальциевые соли тех же кислот



Жёсткой водой нельзя пользоваться при проведении многих технологических процессов.

Всё это указывает на необходимость удаления из воды, применяемой для технических целей, солей кальция и магния. Удаление этих солей, называемое *водоумягчением*, входит в систему *водоподготовки*. В ходе водоподготовки вода освобождается от грубодисперсных и коллоидных примесей и от растворённых веществ. Взвешенные и коллоидные примеси удаляют коагуляцией их добавляемыми к воде солями (обычно  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) с последующей фильтрацией. Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена с использованием ионитов. **Иониты** - твёрдые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы окружающего их раствора. Путём осаждения катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путём — введением в воду соответствующих реагентов. При химическом методе в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок переводятся все соли кальция и магния



Для устранения жёсткости методом ионного обмена или катионирования воду пропускают через слой катионита. При этом катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , находящиеся в воде, обмениваются на катионы  $\text{Na}^+$ , содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (H-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее *обессоливанием*.

Когда процесс ионного обмена доходит до равновесия, ионит перестает работать — утрачивает способность умягчать воду. Однако любой ионит легко подвергается регенерации. **Регенерация** - восстановление первоначальных свойств технических материалов (ионитов, смазочных масел, растворителей) после их использования. Для этого через катионит пропускают концентрированный раствор  $\text{NaCl}$ , ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) или  $\text{HCl}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При этом ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переходят в раствор, а катионит вновь

насыщается ионами  $\text{Na}^+$  или  $\text{H}^+$ . Для регенерации анионита его обрабатывают раствором щёлочи или соды (последний, вследствие гидролиза карбонатного иона, также имеет щелочную реакцию). В результате поглощенные анионы вытесняются в раствор, а анионит вновь насыщается ионами  $\text{OH}^-$ .

## 7. Роль s-элементов для человека, природы и применение

Многие s-элементы являются жизненно важными как для человека, так и для животных и растений (рис. 4).



Рис. 4. Области применения s-элементов

В организме человека натрий в виде его растворимых солей, главным образом хлорида, фосфата и гидрокарбоната, содержится в основном во внеклеточных жидкостях - плазме крови, лимфе, пищеварительных соках. Осмотическое давление плазмы крови поддерживается на необходимом уровне, прежде всего, за счёт хлорида натрия (физиологический раствор).

$\text{NaOH}$  - едкий натр, разъедает кожу. Тривиальное название *каустическая сода* (*каустик*). Наиболее важные области потребления: химическое производство; переработка нефти; производство искусственного волокна и плёнки, целлюлозы и бумаги, алюминия, моющих средств и мыла; обработка тканей: рафинирование растительного масла; регенерация резины.

*Сульфат натрия*  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  встречается в природе в безводном виде (тенардит) и в виде декагидрата (мирабилит, глауберова соль). Долгое время сульфат натрия мало использовался. Теперь это вещество – основа бумажной промышленности, так как  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  является главным реагентом в сульфатной варке целлюлозы для приготовления коричневой оберточной бумаги и гофрированного картона. Древесные стружки или опилки перерабатываются в горячем щелочном растворе сульфата натрия. Он растворяет лигнин (компонент древесины, соединяющий волокна) и освобождает волокна целлюлозы, которые затем отправляют на машины для изготовления бумаги. Оставшийся раствор выпаривают, пока он не приобретет способность гореть, давая пар для завода и тепло для выпаривания. Расплавленные сульфат и гидроксид натрия устойчивы к действию пламени и могут быть использованы повторно. Меньшая часть сульфата натрия применяется при

производстве стекла и моющих средств. Гидратированная форма  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль) является слабительным средством. Сейчас она используется меньше, чем раньше.

*Нитрат натрия*  $\text{NaNO}_3$  называют натриевой или чилийской селитрой. Нитрат натрия применяют как удобрение. Он является компонентом жидких солевых хладоагентов, закалочных ванн в металлообрабатывающей промышленности, теплоаккумулирующих составов. Нитрат натрия используется как окислитель во взрывчатых веществах, ракетных топливах, пиротехнических составах. Его применение для этих целей ограничено из-за его гигроскопичности. Он применяется в производстве стекла и солей натрия, в том числе нитрита натрия.

*Нитрит натрия*  $\text{NaNO}_2$  кроме использования с нитратами в качестве теплопроводных расплавов, широко применяется в производстве азокрасителей, для ингибирования коррозии и консервации пищевых продуктов.

*Карбонат натрия*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  часто называют кальцинированной содой или просто содой. Во многих случаях карбонат натрия взаимозаменяем гидроксидом натрия (например, при получении бумажной пульпы, мыла, чистящих средств). Около половины карбоната натрия используется в стекольной промышленности. Одна из развивающихся областей применения – удаление сернистых загрязнений в газовых выбросах предприятий энергетики и мощных печей. В топливо добавляют порошок карбоната натрия, который реагирует с диоксидом серы с образованием твёрдых продуктов, в частности сульфита натрия, которые могут быть отфильтрованы или осаждены. Ранее карбонат натрия широко применялся в качестве «стиральной соды», но эта область применения теперь исчезла из-за использования в быту других моющих средств.

*Гидрокарбонат натрия*  $\text{NaHCO}_3$  (пищевая сода), применяется, главным образом, как источник диоксида углерода при выпечке хлеба, изготовлении кондитерских изделий, производстве газированных напитков и искусственных минеральных вод, как компонент огнетушащих составов и лекарственное средство. Это объясняется лёгкостью его разложения при 50–100 °С.

*Калий* в преобладающем количестве находится внутри клеток. Ион калия играет важную роль в некоторых физиологических и биохимических процессах. Определённая концентрация калия в крови необходима для нормальной работы сердца. Суточная потребность взрослого человека в нем составляет 1 - 3 г. Металлический калий используют как катализатор в производстве некоторых видов синтетического каучука, а также в лабораторной практике. Сплав калия с натрием служит теплоносителем в атомных реакторах. Он же является восстановителем в производстве титана. Калий вызывает сильные ожоги кожи. При попадании даже мельчайших его крошек в глаза возможна потеря зрения. Загоревшийся калий заливают минеральным маслом или засыпают смесью талька и хлорида натрия.

**КОН – калия гидроксид (едкое кали)** - сильное основание, относится к щелочам. Его традиционное название «едкое кали» отражает разъедающее действие этого вещества на живые ткани. Водные растворы его имеют сильную щелочную реакцию. Применяют в производстве мягких и жидких мыл, получения различных соединений калия, отбеливателей и некоторых фармацевтических препаратов, вместе с каустической содой применяется в производстве многих красителей и других органических соединений. Кроме того, он служит электролитом в щелочных аккумуляторах.

*Оксид калия*  $\text{K}_2\text{O}$  является активатором губчатого железа, которое используется как катализатор в синтезе аммиака.

*Надпероксид калия*  $\text{KO}_2$  (оранжевый) образуется при обычном сжигании металла на воздухе. Это соединение используется как запасной источник кислорода в дыхательных масках в шахтах, подводных лодках и космических кораблях.

*Озонид калия*  $\text{KO}_3$  можно получить при действии озона на безводный порошок гидроксида калия при низкой температуре с последующей экстракцией продукта (красного

цвета) жидким аммиаком. Он используется в качестве компонента составов для регенерации воздуха в замкнутых системах.

*Фторид калия* KF применяют для синтеза различных фторсодержащих соединений калия, как фторирующий агент в органическом синтезе, а также как компонент кислотоупорных замазок и специальных стёкол.

*Хлорид калия* KCl встречается в природе в виде сильвинита (KCl·NaCl). Хлорид калия является наиболее распространенным калийным удобрением. Кроме использования в качестве удобрений, он применяется, в основном, для получения гидроксида калия электролизом. Из него получают и другие соединения калия.

*Бромид калия* KBr широко используется в фотографии. Он часто служит источником брома в органическом синтезе. Раньше бромид калия применялся как седативное средство в медицине («бром»). Монокристаллы бромида калия используют при изготовлении призм для ИК-спектрометров, а также в качестве матрицы при снятии ИК спектров твёрдых веществ.

*Йодид калия* KI применяется в качестве лекарственного средства в медицине и ветеринарии. Он является аналитическим реактивом в йодометрии. Йодид калия – противувалирующее вещество в фотографии, компонент электролита в электрохимических преобразователях, добавка для повышения растворимости йода в воде и полярных растворителях, а также используется как микроудобрение.

*Сульфид калия* K<sub>2</sub>S является компонентом светочувствительных эмульсий в фотографии. Его используют как аналитический реагент для разделения сульфидов металлов и как компонент составов для обработки шкур.

*Полисульфиды калия* K<sub>2</sub>S<sub>n</sub> (n = 2–6) применяют полисульфиды для сульфидирования стали и чугуна. Под названием «Серная печень» используется как лекарственное средство для лечения кожных заболеваний и как пестицид.

*Сульфат калия* K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> встречается в природе в месторождениях калийных солей и в водах солёных озёр. Его применяют как удобрение. Это вещество более дорогое, чем хлорид калия, но не гигроскопичное и не слеживающееся, в отличие от хлорида калия, сульфат калия можно применять на любых почвах, в том числе и засоленных. Из сульфата калия получают квасцы и другие соединения калия. Он входит в состав шихты в производстве стекла.

*Нитрат калия* KNO<sub>3</sub> – сильный окислитель – отличное удобрение, содержащее одновременно калий и азот, однако применяется меньше, чем хлорид калия, из-за высокой стоимости. Нитрат калия используется для изготовления чёрного пороха и пиротехнических составов, в производстве спичек и стекла. Кроме того, он применяется при консервировании мясных продуктов.

*Карбонат калия* K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> называют также поташом. Он используется, главным образом, для производства высококачественного стекла, используемого в оптических линзах, трубках цветных телевизоров и флуоресцентных лампах. Применяется в производстве фарфора, красителей и пигментов.

*Перманганат калия* KMnO<sub>4</sub> используют как обесцвечивающее, отбеливающее и очищающее средство. Применяется в медицине и в органическом синтезе, например, при производстве сахара.

*Гидрид калия* KH – белое твёрдое вещество, при нагревании разлагается на простые вещества. Гидрид калия является сильнейшим восстановителем. Он используется как восстановитель при проведении неорганических и органических синтезов.

*Цианид калия* KCN, известный под названием цианистый калий, образует бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и некоторых неводных растворителях. Он является реагентом для извлечения серебра и золота из бедных руд, компонентом электролитов для очистки платины от серебра и для гальванического золочения и серебрения. Цианид калия применяют как реактив в химическом анализе для определения серебра, никеля и ртути. Цианид калия очень токсичен. Смертельная доза для человека 120 мг.



Кальций и магний являются жизненно важными элементами для животных и растений. Кальций - основной элемент костной системы человека и животных. Магний необходим для образования хлорофилла (рис. 5), который обуславливает усвоение растениями углекислоты воздуха.

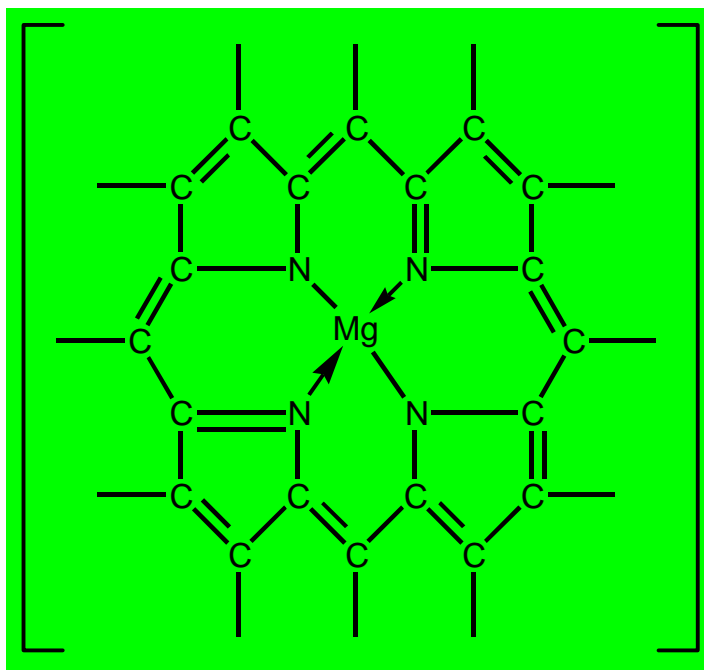


Рис. 5. Состав хлорофилла, представляющий собой комплексонат магния

*Магний* используется в производстве сплавов, придавая им легкость. Эти сплавы применяются в: авиационной и реактивной технике; ядерных реакторах; деталях моторов; баках для бензина и масел; приборах; корпусах вагонов и автомобилей; колесах; масляных насосах; фото- и киноаппаратуре; биноклях. В металлургии он применяется как восстановитель в производстве некоторых металлов (ванадия, хрома, титана, циркония). Свойство магния гореть белым ослепительным пламенем широко используется в военной технике для изготовления осветительных и сигнальных ракет, трассирующих пуль и снарядов, зажигательных бомб, а также в фотографии. В строительстве применяются: *каустический магнезит* –  $MgO$  и *каустический доломит* –  $MgO \cdot CaCO_3$  – магнезиальные вяжущие, которые затворяются не водой, а растворами  $MgSO_4$  или  $MgCl_2$ , так как они обеспечивают большую прочность.

*Металлический кальций* используется, главным образом, как легирующая добавка. Так, введение кальция повышает прочность алюминиевых подшипников. С помощью кальция регулируют содержание углерода в чугуне и удаляют висмут из свинца. Он используется для очистки стали от кислорода, серы и фосфора. Его применяют и для поглощения кислорода и азота, в частности, для удаления примесей азота из технического аргона. Он служит восстановителем при производстве других металлов, таких как хром, цирконий, торий и уран. Кальций также непосредственно реагирует с водородом с образованием гидроксида кальция  $CaH_2$ , который является удобным источником водорода.

*Хлорид кальция*  $CaCl_2$  также имеет большое значение. Он является компонентом рассолов для холодильных установок и для заполнения шин тракторов и другого транспорта. С помощью хлорида кальция удаляют снег и лёд с дорог и тротуаров. Хлорид кальция применяется и для защиты угля и руды от замерзания при транспортировке и хранении. Его используют в бетонных смесях для ускорения начала схватывания, повышения начальной и конечной прочности бетона.

*Карбонат кальция*  $CaCO_3$  – известняк. Смесью карбонатов кальция и магния носит название доломит. Известняк и доломит используются в качестве строительных материа-

лов; дорожных покрытий; реагентов, понижающих кислотность почвы. Производство высококачественной бумаги требует использования специально осаждённого карбоната кальция. В быту и медицине осаждённый карбонат кальция применяется как средство нейтрализующее кислоту, мягкий абразив в зубных пастах, источник дополнительного кальция в диетах, составная часть жевательной резинки и наполнитель в косметике. Можно отметить также частную область применения карбоната кальция в виде перламутра. Это материал, образованный тонкими слоями карбоната кальция в форме арагонита, соединёнными белковым клеем. После полировки он переливается всеми цветами радуги и становится декоративным, очень прочен, хотя на 95 % состоит из карбоната кальция. Он является также важнейшим промышленным реагентом, который необходим для получения оксида кальция (*негашёной извести*)  $\text{CaO}$  и гидроксида кальция (*гашёной извести*)  $\text{Ca(OH)}_2$ .

*Оксид*  $\text{CaO}$  и *гидроксид*  $\text{Ca(OH)}_2$  кальция являются ключевыми веществами во многих областях химической, металлургической и машиностроительной промышленности, строительстве.  $\text{CaO}$  - негашёная известь (воздушная известь, кипелка), при взаимодействии с водой выделяется большое количество теплоты, и оксид кальция превращается в  $\text{Ca(OH)}_2$  (гашёная известь). Гашёная известь применяется в виде: пушонки, известкового теста (50 %  $\text{CaO}$  и 50 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) и известкового молока. Смесь известкового теста с песком называют известковым раствором. Известковое молоко: суспензия, похожая на молоко. Она образуется при смешивании избытка гашёной извести с водой. Известковое молоко применяется для получения хлорной извести, в производстве сахара, для побелки стволов деревьев.

Известь расходуется при производстве стали, где она используется для удаления фосфора, серы, кремния и марганца, а также в качестве смазочного материала при вытягивании стальной проволоки и нейтрализации отходов травильных жидкостей, содержащих серную кислоту. Известь – наиболее распространённый химический реагент для обработки источников воды для питья и промышленности. Ее используют вместе с квасцами или солями железа для коагуляции суспензий и удаления помутнения, а также для смягчения воды. Еще одна область применения извести – нейтрализация кислотных растворов и промышленных отходов. С её помощью устанавливают оптимальное значение pH для биохимического окисления сточных вод. В химической промышленности известь используется при производстве карбида кальция (для последующего получения ацетилена), цианмида кальция и многих других веществ. Важным потребителем извести является также стекольная промышленность. Наиболее распространённые стекла содержат в своем составе около 12 % оксида кальция. Большие количества гидроксида кальция требуются для целлюлозно-бумажной промышленности.

*Сульфат* кальция  $\text{CaSO}_4$  обычно существует в виде дигидрата (гипс), известен также алебастр – компактная, массивная, мелкозернистая форма  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , напоминающая мрамор. Строительный (полуводный) гипс -  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – воздушное вяжущее вещество, быстро твердеющее на воздухе, известный также как строительный алебастр, или «парижская штукатурка» (так как его первоначально получали из гипса, добытого на Монмартре). Применяют строительный гипс для изготовления гипсовых и гипсобетонных строительных изделий для внутренних частей зданий, перегородочных плит, панелей, сухой штукатурки, для приготовления гипсовых и смешанных растворов, а также производства декоративных и отделочных материалов (искусственного мрамора), а в медицине он используется как гипсовая повязка. Кальцинированный гипс (эстрих-гипс) –  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaO}$  и  $m\text{CaSO}_4 \cdot n\text{CaO}$  – воздушное вяжущее, медленно схватывающееся и медленно твердеющее, обладает хорошей звукопоглощаемостью, долговечна, прочна, малая истираемость, применяется для изготовления полов, ступеней, подоконников.

s-Элементы играют не только огромную роль в "жизни" человека, но некоторые из них являются причиной смерти, уничтожению всего живого на Земле. Все соли бериллия

токсичны. Весьма опасно пребывание в атмосфере, содержащей пыль бериллия или его соединений.

Несколько лет назад в Германии учёные изучали загрязненность вод реки Рейна металлами. По самым приближенным оценкам Рейн ежедневно выносит в море наряду с другими металлами 10,5 кт кальция; 4,5 кт магния; 17,5 кт натрия. Не удивительно, что станции очистки воды часто не могут такую воду превратить в питьевую.

*Оксид стронция* – компонент оксидных катодов (эмиттеров электронов в электровакуумных приборах). Он входит в состав стекла кинескопов цветных телевизоров (поглощает рентгеновское излучение), высокотемпературных сверхпроводников, пиротехнических смесей, матовой и непрозрачной глазури.

*Карбонат стронция* применяется в производстве кинескопов цветных телевизоров и компьютеров; керамических ферритовых магнитов, керамической глазури, зубной пасты, антикоррозионных и фосфоресцирующих красок, высокотехнологичной керамике, пиротехнике.

$^{90}\text{Sr}$  является загрязняющим радионуклидом. Он накапливается в корне- и корнеплодах. Поступает в организм человека, накапливается в скелете и подвергает организм длительному радиоактивному воздействию.

*Барий* применяется в сплаве с алюминием в качестве газопоглотителя, в высоковакуумных электронных приборах. Соединения бария используются в оптике, пиротехнике, атомно-водородной и ядерной энергетике, химических источниках тока. Все растворимые соли бария сильно ядовиты.

*Цезий* нашёл применение только в начале XX века, когда были обнаружены его минералы и разработана технология получения в чистом виде. В настоящее время цезий и его соединения используются в электронике, радио-, электро-, рентгенотехнике, химической промышленности, оптике, медицине, ядерной энергетике. В основном применяется стабильный природный  $^{133}\text{Cs}$ , и ограниченно — его радиоактивный изотоп  $^{137}\text{Cs}$ , выделяемый из суммы осколков деления урана, плутония, тория в реакторах атомных электростанций. Но в наше время, после аварии на Чернобыльской АЭС, встала другая проблема - лучевое заражение почвы ионами радиоактивных металлов. Это совершенно самостоятельная область. Строго говоря, радиоактивные вещества не относятся к металлам-токсикантам в узком смысле, но так как радиоактивные металлы попадают в почву, а из неё в растения и пищевые продукты. Особенно опасным среди других изотопов является  $^{137}\text{Cs}$ , которым произошло заражение огромных площадей Украины, Белоруссии, России, в частности многих областей центрального района (Липецк, Орел, Тамбов и т.д.).  $^{137}\text{Cs}$  опасен для мышц, а также способствует выводу кальция из организма. Насколько опасен  $^{137}\text{Cs}$  и как он распространяется, в начале 80-х годов показали американские учёные, обследовав жителей крайнего Севера - эскимосов. Так, радиоактивный цезий был обнаружен в организме эскимосов в количестве в 100 раз превышающем его содержание у обитателей умеренных широт.

Благодаря крайне низкой работе выхода электрона, цезий используется при производстве высокочувствительных и малоинерционных фотоэлектрических приборов — фотоэлементов, фотоумножителей. В фотоэлементах цезий обычно применяется в виде сплавов с сурьмой, кальцием, барием, алюминием или серебром, которые вводятся для повышения эффективности устройства, а также для экономии чрезвычайно дорогого цезия. Такие фотоэлементы способны работать в широком диапазоне длин волн: от дальней ультрафиолетовой, до коротковолновой инфракрасной области электромагнитного излучения, что делает цезиевые фотоэлементы эффективнее рубидиевых. Кроме того, недавно было обнаружено свойство цезия очень резко снижать работу выхода при диффузии в золото, что может открыть новые перспективы его использования.

В электротехнике цезий применяется в изготовлении светящихся трубок, где он применяется в виде соединений с цирконием или оловом (метацирконаты и ортостаннаты

цезия). Наряду с другими металлами цезий используется для наполнения осветительных газоразрядных металлгалогеновых ламп.

Цезий нашёл большое применение в химической промышленности в качестве катализатора (органический и неорганический синтез). Каталитическая активность цезия используется в процессах получения аммиака, серной кислоты, бутилового спирта, в реакциях дегидрогенизации и при получении муравьиной кислоты. Особенно эффективным является применения цезия как промотора при каталитическом получении аммиака, синтезе бутадиена, и имеет очень большое экономическое значение, так как резко увеличивает эффективность синтеза. Очень большое значение приобрёл рутений-цезий-углеродный катализатор. В целом применение цезия в катализе имеет не только большую сферу его потребления, но и большие перспективы дальнейшего развития. В ряде катализаторов оказалось чрезвычайно эффективным применение цезия совместно с рубидием (оба металла значительно увеличивают каталитическую активность друг друга). Цезий промотирует действие серебряного катализатора, и повышает его селективность при эпоксидировании этилена.

На основе цезия создан и применяется высокоэффективный твёрдый электролит для топливных элементов (в том числе автомобильных), и аккумуляторов чрезвычайно высокой энергоёмкости — цезий-бета-глинозём (алюминат цезия).

*Радиоактивный изотоп цезий-137* (период полураспада 32 года) используется в гамма-дефектоскопии, измерительной технике и при стерилизации пищевых продуктов (консервы, туши птиц и животных, мяса), а также для стерилизации медицинских препаратов и лекарств, в радиотерапии для лечения злокачественных опухолей. Он также используется в производстве радиоизотопных источников тока, где применяется в виде хлорида.  $^{137}\text{Cs}$  используется в датчиках и атомных часах.

*Йодид цезия CsJ* в виде монокристаллов, является чрезвычайно важным и чувствительным материалом в области регистрации излучений (для этого он активируется таллием). Детекторы частиц на его основе применяются в атомной технике, геологии, медицине, космических исследованиях. Так, например, измерения элементного состава поверхности Марса выполнялись с помощью гамма спектрометра на основе CsJ ( $\text{Tl}$ ), установленного на космическом орбитальном аппарате «Марс-5». Йодид и бромид цезия применяются в качестве оптических материалов в специальной оптике — инфракрасные приборы, очки и бинокли ночного видения, прицелы, обнаружение техники и живой силы противника (в том числе из космоса).

*Барий* применение его ограничено из-за высокой химической активности, соединения бария используются гораздо чаще. Сплав бария с алюминием – сплав альба, содержащий 56 % бария – основа геттеров (поглотителей остаточных газов в вакуумной технике). В небольших количествах барий используется в металлургии для очистки расплавленных меди и свинца от примесей серы, кислорода и азота. Барий добавляют в типографские и антифрикционные сплавы, сплав бария с никелем используется для изготовления деталей радиоламп и электродов свечей зажигания в карбюраторных двигателях. Кроме того, есть нестандартные применения бария. Одно из них – создание искусственных комет: выпущенные с борта космического аппарата пары бария легко ионизируются солнечными лучами и превращаются в яркое плазменное облако. Первая искусственная комета была создана в 1959 году во время полета советской автоматической межпланетной станции «Луна-1». В начале 1970 годов германские и американские физики, проводя исследования электромагнитного поля Земли, выбросили над территорией Колумбии 15 килограмм мельчайшего порошка бария. Образовавшееся плазменное облако вытянулось вдоль линий магнитного поля, позволив уточнить их положение. В 1979 г. струи бариевых частиц использовали для изучения полярного сияния.

## II. p-Элементы III и IV групп периодической системы Д. И. Менделеева

### 1. Бор и алюминий

#### 1.1. Общая характеристика. Применение

Электронная конфигурация внешнего уровня  $ns^2np^1$ , на предвнешнем уровне у бора - 2 электрона, у алюминия – 8 электронов; степень окисления бора – (+3) и (-3), алюминия – (+3). Внешний вид бора и алюминия представлены на рис. 6. Бор относится к неметаллам, алюминий проявляет амфотерные свойства с преобладанием металлических свойств. У остальных элементов этой группы, как и в других группах, с увеличением радиусов ионов и зарядов ядер металлические свойства усиливаются.



Рис. 6. Внешний вид бора и алюминия

В свободном состоянии бор — бесцветное, серое или красное кристаллическое либо темное аморфное вещество, обладающее чрезвычайно высокой твердостью уступает только алмазу, нитриду углерода, нитриду бора (боразону), карбиду бора, сплаву бор-углерод-кремний, карбиду скандия-титана. Обладает хрупкостью и полупроводниковыми свойствами. Бор (в виде волокон) служит упрочняющим веществом многих композиционных материалов. Также бор часто используют в электронике для изменения типа проводимости кремния. Бор применяется в металлургии в качестве микролегирующего элемента. Добавление его в небольших количествах в сталь улучшает их механические свойства, поверхностное насыщение стальных изделий бором повышает стойкость стали против коррозии. В последние десятилетия бор стал элементом первостепенной важности, когда сам элемент и его соединения понадобились атомной и ракетной технике, металлургии, металлообработке, химической промышленности. Благодаря способности изотопа  $^{10}\text{B}$  поглощать тепловые нейтроны, его применяют для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, в виде газообразного используется в счётчиках нейтронов.

Бор относится к числу химических элементов, которые в очень малых количествах содержатся в тканях растений и животных, необходим для поддержания нормальной жизнедеятельности растений, важнейший симптом недостатка бора – отмирание точки роста главного стебля, а затем и пазушных почек. Одновременно черешки и листья становятся хрупкими, цветки не появляются или не образуются плоды. При недостатке бора замедляется окисление сахаров, аминирование продуктов углеводного обмена, синтез клеточных белков. При избытке бора в растениях возникают морфологические изменения, у человека появляется эндемическое заболевание желудочно-кишечного тракта – борный энтерит.

Синтез нанотрубок был освоен совсем недавно, и их природа и свойства до сих пор не изучены. Однако, многие теоретики считают, что наноструктуры из бора будут лучшими проводниками, чем углеродные нанотрубки, так как в случае нанотрубки из бора она приобретает проводимость металлического типа, при этом сами трубки очень прочные.

*Алюминий.* Название алюминий происходит от лат. *alumen* – так ещё за 500 лет до н.э. назывались алюминиевые квасцы, которые применялись как протрава при крашении тканей и для дубления кожи. По распространенности в природе занимает первое место среди металлов и третье место среди элементов, уступая только кислороду и кремнию. Он лёгкий, немагнитный металл серебристо-белого цвета, легко поддающийся формовке, литью, механической обработке (рис. 7).



Рис. 7. Алюминиевый прокат

Алюминий обладает высокой тепло- и электропроводностью, стойкостью к коррозии за счёт быстрого образования прочных оксидных плёнок, защищающих поверхность от дальнейшего взаимодействия. Он в виде порошка и гранул используется как раскислитель чугуна и стали, а в виде пудры - газообразователь в производстве ячеистых бетонов.

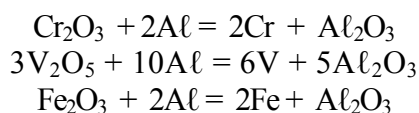
Широко применяется как конструкционный материал. Основные достоинства алюминия в этом качестве — лёгкость, податливость штамповке, коррозионная стойкость (на воздухе алюминий мгновенно покрывается прочной плёнкой  $Al_2O_3$ , которая препятствует его дальнейшему окислению), высокая теплопроводность, неядовитость его соединений. В частности, эти свойства сделали алюминий чрезвычайно популярным при производстве кухонной посуды, алюминиевой фольги в пищевой промышленности и для упаковки. Основным недостатком алюминия как конструкционного материала — малая прочность, поэтому его обычно сплавляют с небольшим количеством других металлов. **Дуралюмины** (сплав  $Al$  с  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Si$  и  $Fe$ , общее содержание которых  $\approx 6 - 8 \%$ ), **силумины** ( $Al$ ,  $C$ ,  $Si$ ), **магналий** ( $Al$  с  $9,5-11,5 \%$   $Mg$ ). Основные достоинства всех сплавов алюминия – это их малая плотность ( $2,5 - 2,8 \text{ г/см}^3$ ), высокая прочность (в расчёте на единицу массы), удовлетворительная стойкость против атмосферной коррозии, сравнительная дешевизна и простота получения и обработки. Применяются они в ракетной технике, в авиа-, авто-, судостроении, в приборостроении, в производстве посуды и во многих других отраслях промышленности и строительстве. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после стали и чугуна.

Электропроводность алюминия всего в 1,7 раза меньше, чем у меди, при этом алюминий приблизительно в 2 раза дешевле. Поэтому он широко применяется в электротехнике для изготовления проводов, их экранирования и даже в микроэлектронике при изготовлении проводников в чипах. Меньшую электропроводность алюминия ( $37 \text{ 1/ом}$ ) по сравнению с медью ( $63 \text{ 1/ом}$ ) компенсируют увеличением сечения алюминиевых проводников. Правда, у алюминия как электротехнического материала есть неприятное свойство — из-за прочной оксидной плёнки его тяжело паять. Алюминий также является одной из самых распространенных добавок в сплавах на основе  $Cu$ ,  $Mg$ ,  $Ti$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ . В виде чистого металла алюминий используется для изготовления химической аппаратуры, конденсаторов. Важным является применение алюминия для **алитирования**, которое заключается в насыщении поверхности стальных или чугунных изделий алюминием с целью защиты основного материала от окисления при сильном нагревании. Алитированием придают

коррозионную и окислительность стальным и другим сплавам, например клапанам поршневых ДВС, лопаткам турбин, нефтяным платформам, теплообменной аппаратуре, а также заменяют цинкование. В металлургии алюминий применяется для получения металлов методом **алюмотермии** - восстановлением оксидов металлов алюминием. Метод открыт в 1865 г. русским химиком Николаем Николаевичем Бекетовым (1825-1902)



**Николай Николаевич Бекетов  
(1825-1902)**



термитная смесь или термит

**Термитная смесь или термит** ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ ) - это смесь алюминиевого порошка и железной окалины ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), имеет температуру горения 2300-2700 °С. При поджигании смеси особым запалом (смесь  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ) выделяется большое количество тепла. Метод используют для получения тугоплавких металлов. При сгорании алюминия в кислороде и фторе выделяется много тепла. Поэтому его используют как присадку к ракетному топливу. Впервые идею использования алюминия в качестве компонента ракетного топлива высказал Фридрих Артурович Цандер (1887-1933).



**Фридрих Артурович Цандер  
(1887-1933)**

Благодаря комплексу свойств широко распространён в тепловом оборудовании. Алюминий и его сплавы сохраняют прочность при сверхнизких температурах. Благодаря этому он широко используется в криогенной технике. Высокий коэффициент отражения в сочетании с дешёвизной и лёгкостью напыления делает алюминий идеальным материалом для изготовления зеркал. В производстве строительных материалов как газообразующий агент. В качестве конструкционного материала обычно используют не чистый алюминий, а разные сплавы на его основе: алюминиево-магниевые сплавы обладают высокой корро-

зионной стойкостью и хорошо свариваются; из них делают, например, корпуса быстроходных судов; алюминиево-марганцевые сплавы во многом аналогичны алюминиево-магниевым; алюминиево-медные сплавы можно подвергать термообработке, что намного повышает их прочность. К сожалению, термообработанные материалы нельзя сваривать, поэтому детали самолётов до сих пор соединяют заклёпками. Сплав с большим содержанием меди по цвету внешне очень похож на золото, и его иногда применяют для имитации последнего; алюминиево-кремниевые сплавы (силумины) лучше всего подходят для литья. Из них часто отливают корпуса разных механизмов; комплексные сплавы на основе алюминия: авиаль; алюминий переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 1,2 К. Когда алюминий был очень дорог, из него делали разнообразные ювелирные изделия. Мода на них сразу прошла, когда появились новые технологии его получения, во много раз снизившие себестоимость. Сейчас алюминий иногда используют в производстве бижутерии. На рис. 8 представлены области применения алюминия.

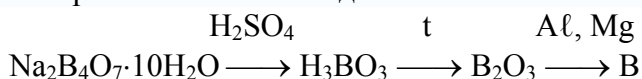


Рис. 8. Области применения алюминия

## 1.2. Нахождение в природе. Получение

Бор в природе мало распространён, встречается в виде борной кислоты и её различных солей. Борная кислота содержится в воде некоторых горячих источников. Наиболее распространённые природные соединения бора и алюминия:  $\text{H}_3\text{BO}_3$  - сассолин;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - бура (от арабского *borax*);  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - кернит;  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  - боксит; содержит 32-60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  - криолит;  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$  - нефелин;  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  - полевые шпаты, продуктом выветривания которых является глина –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; промышленное значение имеют боксит, алунит и нефелин. Нефелиновые породы беднее бокситов глиноземом, но разработан метод комплексного использования нефелина, что создает неограниченные возможности для развития алюминиевой промышленности..

Бор впервые получен в 1808 г. французскими физиками Гей-Люссаком и Луи Жак Тенаром (1777-1857) нагреванием борного ангидрида  $\text{B}_2\text{O}_3$  с металлическим калием. Через несколько месяцев бор получил Дэви электролизом расплавленного  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Промышленный способ получения бора разработал только в 1895 г. Анри Муассан (1852-1907). Его получают из природного сырья в несколько стадий



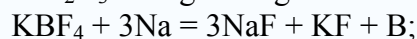
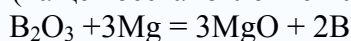




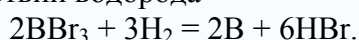
**Анри Муассан (1852-1907)**

При этом бор выделяется в виде аморфного порошка бурого цвета. Путем кристаллизации из расплавленного алюминия получают кристаллический бор: он содержит небольшое количество алюминия и обладает твёрдостью, приближающейся к твёрдости алмаза. Можно получить бор электролизом расплава смеси:  $K[BF_4] + B(OH)_3 + KCl$ . Наиболее чистый бор получают пиролизом бороводородов. Такой бор используется для производства полупроводниковых материалов и тонких химических синтезов. Кроме этого бор получают:

- методом металлотермии (чаще восстановление магнием или натрием)



- термическим разложением паров бромид бора на раскаленной (1000—1200 °С) танталовой проволоке в присутствии водорода

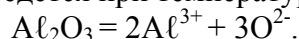


Впервые алюминий получил с помощью электролиза американский химик и металлург Чарльз Холл (1863-1914) в 1886 году.



**Чарльз Холл (1863-1914)**

Научная теория электрометаллургии алюминия разработана в 1912 г. профессором Павлом Павловичем Федотьевым (1864-1934).  $Al_2O_3$  (6 – 8 %) растворённый в расплавленном криолите подвергают электролизу. Для снижения температуры плавления добавляют также  $CaF_2$ ,  $MgF_2$ . Процесс ведется при температуре около 950 °С



При электролизе протекают следующие процессы



Катодом служит графитовая ванна, аноды тоже угольные, поэтому в выделяющемся газе

присутствуют CO и CO<sub>2</sub>. Первые слитки отечественного алюминия получены в 1932 г. (Волховский комбинат). Так как запасы бокситов невелики, то в последнее время стали получать алюминий из нефелинов.



**Павел Павлович Федотьев (1864-1934)**

### 1.3. Физические и химические свойства

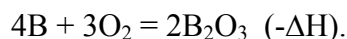
Сведения о свойствах и «внешности» бора и сегодня противоречивы. В одних источниках говорится, что кристаллический бор порошок серовато-чёрного цвета, в других - порошок темно-бурого цвета и сказано, что «очень чистый бор бесцветен». Все это справедливо, так как на свойства этого элемента влияют сотые доли процента примесей. Многого о боре до сих пор неизвестно. По-разному отвечают учёные и на вопрос, сколько в действительности существует модификаций элементарного бора: одна, две, много ... Все это, однако, не помешало бору и многим его соединениям войти в число важнейших материалов современной техники.

Алюминий - серебристый и легкий металл. Нагретый до 100-150 °С он легко прокатывается в тонкие листы (алюминиевую фольгу) и вытягивается в проволоку. При температуре 600 °С становится очень хрупким и может быть истолчён в порошок. При более высокой температуре металл вновь становится пластичным. Обладает высокими тепло - и электропроводимостью, немногим уступая в этом отношении Ag и Cu. Отражательная способность алюминия всего на 15-20 % меньше чем у серебра, при этом зеркало из алюминия более стойко и не тускнеет.

По проявляемым химическим свойствам бор относится к типичным неметаллам, алюминий – металлам.

*Взаимодействие с кислородом.*

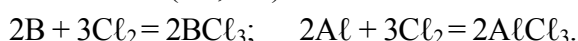
Бор сгорает на воздухе при  $t > 700$  °С с большим выделением тепла



Алюминий (в виде порошка или фольги) при сильном нагревании воспламеняется и сгорает ослепительным белым пламенем, образуя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Он легко соединяется с кислородом уже при обычной температуре. При этом поверхность его покрывается оксидной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Толщина оксидной пленки составляет  $0,1 \cdot 10^{-5}$  мм. Она прочна, тверда и гибка, не отстает при растягивании, сжатии, закручивании и изгибе, проводит ток, плавится при 2050 °С. Придает поверхности матовый вид. Благодаря ей алюминий не разрушается (не корродирует) во влажном воздухе. Если оксидную пленку разрушить с помощью наждака или горячим раствором щёлочи, то алюминий будет взаимодействовать с водой



*Взаимодействие с галогенами (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>).*

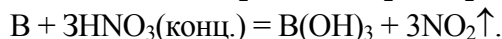
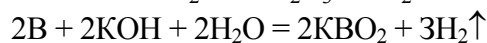
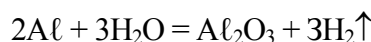


*Взаимодействие с фосфором, азотом и углеродом.*

Эти реакции протекают только при нагревании. Образуются соответствующие фосфиды (BP, AlP), нитриды (BN, AlN), карбиды (B<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>).

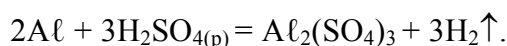
*Взаимодействие с водой, разбавленными растворами щелочей и кислот.*

В обычных условиях бор весьма инертен, но при высокой температуре взаимодействует со многими веществами



С разбавленной азотной и соляной кислотами бор не реагирует.

При обычной температуре алюминий практически не взаимодействует и с сильно разбавленной азотной кислотой из-за образования защитной оксидной плёнки, поэтому HNO<sub>3</sub> хранят и перевозят в алюминиевой таре. Однако он растворяется в соляной и серной кислотах



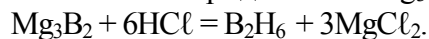
Алюминий - амфотерный элемент, он хорошо растворяется в растворах щелочей



#### 1.4. Важнейшие соединения

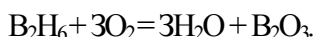
*Гидриды.* Наиболее изучены **бороводороды** (гидриды бора, бораны) соединения бора с водородом бораны, состава B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (наиболее устойчивый), B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> и другие.

Получают бораны действием кислоты на борид магния Mg<sub>3</sub>B<sub>2</sub>

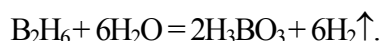


борэтан(диборан)

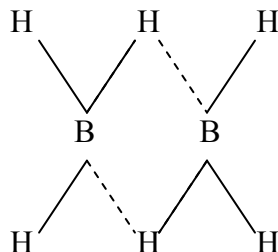
Бораны чрезвычайно реакционноспособные вещества, реагируют с кислородом со взрывом, что используется в ракетной технике



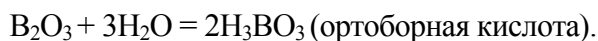
Разлагаются водой



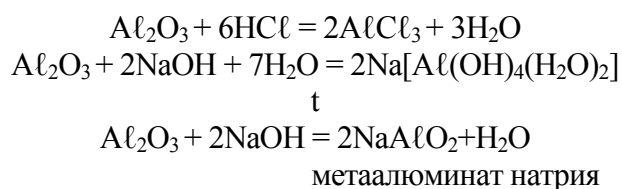
Строение молекулы B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> принципиально отличается от строения аналогичной ей по составу молекулы C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. В молекуле борана существует трехцентровая электронодефицитная связь между атомами бора через водородные мостики



*Оксиды.* Бор и алюминий образуют оксиды B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - кислотный оксид растворим в воде



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – в воде не растворим, имеет амфотерный характер, легко растворяется в кислотах и щелочах



**Алюминия оксид (глинозём)** –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – соединение алюминия с кислородом, составная часть глин, исходное сырьё для получения алюминия. Безводный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – корунд, по твёрдости стоит после алмаза. Корунд, окрашенный коллоидным раствором  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в красный цвет – **рубин** (рис. 9), а соединениями железа и титана в синий цвет – сапфир. Природный корунд применяется для изготовления шлифовальных кругов, а в мелкодробленном виде используется для изготовления наждачной бумаги.

«Образование кристаллов — есть неоспоримо самое привлекательное и удивительное, но притом доселе еще неизъяснимое действие природы» (Товий Егорович Ловиц (1757-1804)). В 1694 г. флорентийские ученые Аверани и Тарджони демонстрировали герцогу Козимо III Медичи опыты: раскаляли драгоценные камни, фокусируя на них солнечный свет линзой. Алмаз вспыхнул и исчез (испарился, как посчитали экспериментаторы), а с рубином ничего не случилось. Так удалось установить еще одно свойство рубина - высокую температуру плавления. О том, что твёрдостью этот кристалл уступает лишь алмазу, в то время было уже известно. Рубин, пожалуй, можно считать одним из самых древних драгоценных камней.

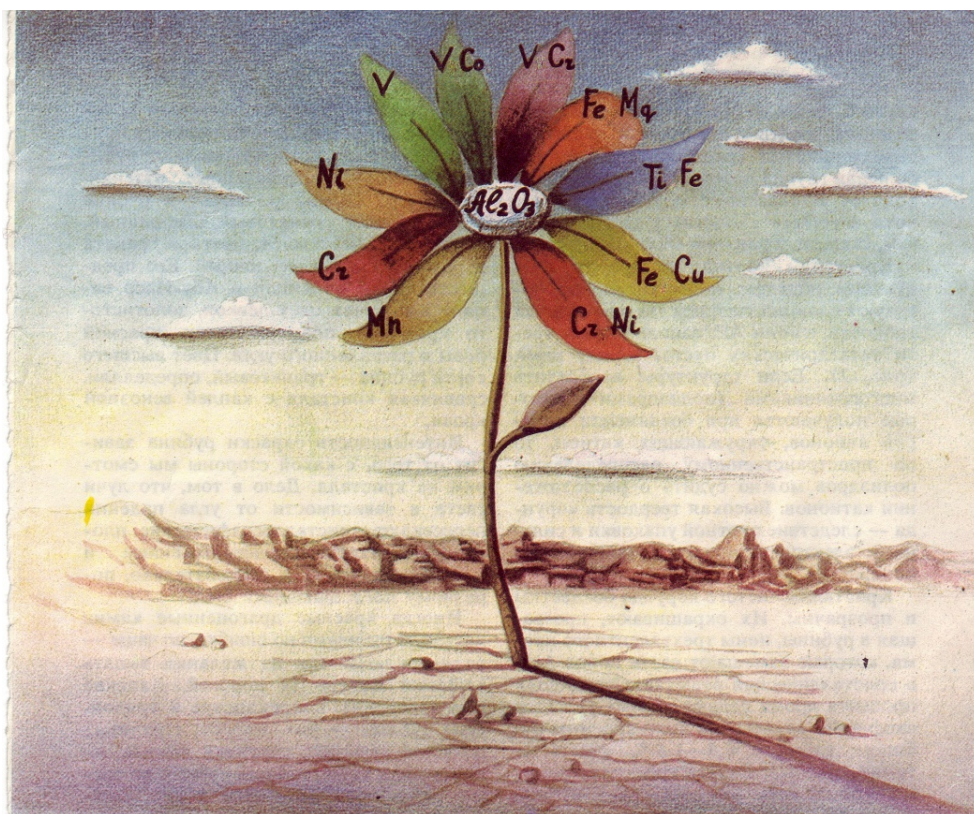


Рис. 9. Рубин

Кристаллы чистого корунда бесцветны и прозрачны. Их окрашивают, превращая в рубины, ионы трехвалентного хрома, которые замещают часть ионов  $\text{Al}^{3+}$  в кристаллической решетке. Сотые доли процента хрома делают корунд розовым сапфиром, десятые — ярко-красным рубином; рубин с 0,8—1,5 % хрома тёмно-красный. Если в кристалле по-

мимо хрома есть ванадий, цвет рубина фиолетово-розовый. Железо придает рубину рыжий оттенок, никель — от красновато-жёлтого до оранжево-красного.

*Карбиды, нитриды, фосфиды.* Из них наибольшее значение имеет карбид бора  $B_4C$ , который близок по твёрдости к алмазу, хорошо проводит электрический ток, химически инертен.

Нитрид бора  $BN$  получен в двух модификациях — графитоподобной (белый графит) и алмазоподобной. Особое значение имеет последняя форма  $BN$  («боразон»), которая превосходит алмаз по твёрдости и термостойкости.

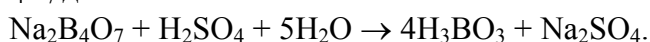
Фосфат алюминия ( $AlP$ ) гидролизуется



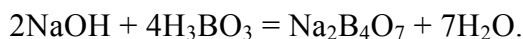
*Гидроксиды, кислоты, соли.*

$Э(OH)_3$ :

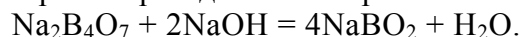
Борная кислота  $H_3BO_3$  (ортоформа) получается либо растворением в воде, либо вытеснением её из буры  $Na_2B_4O_7$  действием сильных кислот



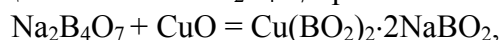
$H_3BO_3$  очень слабая, малорастворимая в воде кислота. Особенность её заключается в том, что при её нейтрализации щелочами образуются соли не ортоформы, а различных неизвестных в свободном состоянии полиборных кислот, имеющих сложное строение, в частности тетраборной кислоты  $H_2B_4O_7$



В избытке щёлочи тетрабораты переходят в метабораты



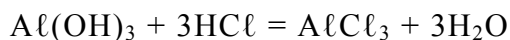
Борная кислота в виде водных растворов, мази и присыпки применяется в медицине как хорошее антисептическое средство. **Антисептики** – химические вещества, препятствуют развитию микробов, предотвращают гниение.  $Na_2B_4O_7$  применяется при пайке металлов



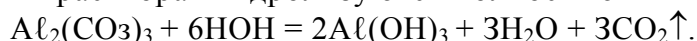
а также для изготовления специальных сортов стекла, эмали. В последнее время бура и борная кислота приобретают все большее значение как микроудобрения в сельском хозяйстве. Бор способствует развитию корневой системы. Бор в организме животных регулирует образование каротина и витамина *A*. Добавление его в корм в количестве 2 мг на 1 кг живого веса в виде борной кислоты дает увеличение суточного привеса на 13 %.

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  — бура — применяют в медицине как антисептическое средство наружно и внутрь (при лечении больных эпилепсией).

$Al(OH)_3$  – амфотерный гидроксид, в воде нерастворим, но легко растворяется в кислотах и щелочах



$Al(OH)_3$  применяют в медицине в качестве адсорбирующего средства: наружно для присыпок, внутрь – при повышенной кислотности желудочного сока и при интоксикациях. Соли сильных кислот в состав, которых входит  $Al^{3+}$  хорошо растворимы в воде, но сильно гидролизованы, чем обусловлена кислая реакция их растворов. Соли слабых кислот в водных растворах гидролизуются полностью



$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ , применяется для очистки воды (образующийся при гидролизе объемистый студенистый осадок основных солей обладает высокими адсорбционными свойствами), а также в качестве протравы при крашении тканей.

**Квасцы** - кристаллогидраты двойных сульфатов. Алюмокалиевые квасцы  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$  применяются в медицине в качестве вяжущего средства и в виде карандашей для прижигания при трахоме и как кровоостанавливающее средство при по-

резах. Продукт присоединения полисульфида натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ) к алюмосиликату ( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) - синяя краска **ультрамарин**, в быту - «синька» для белья.

Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент, входит в число пяти важнейших микроэлементов. Он также влияет на углеродный и белковый обмен в растениях.

«Пою перед Тобой в восторге похвалу  
не камнем дорогим, ни злату, но стеклу»

М.В. Ломоносов

## 2. р-Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева

### 2.1. Общая характеристика

К р-элементами IV группы относятся неметаллы: углерод (C) и кремний (Si) и амфотерные элементы: германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb). Некоторые основные свойства этих элементов представлены в табл. 2. С увеличением порядкового номера увеличиваются металлические свойства элементов.

**2 Основные свойства элементов**

Свойства	C	Si	Ge	Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,091	0,134	0,139	0,162	0,175
Потенциал ионизации, I <sub>1</sub> , В	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Электроотрицательность	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55
Плотность, г/см <sup>3</sup>	графит – 2,265	2,328	5,323	α - 5,846 β - 7,295	11,336
Температура плавления, °С	3750	1420	937	232	327
Электронная структура валентных подуровней	$ns^2np^2$				
Степени окисления в соединениях	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4	+2, +4

### 2.2. Нахождение в природе, получение

*Углерод* (от лат. carbo – уголь, связанного с древним корнем kar - огонь) - важнейший элемент растительного и животного мира. Содержание углерода в земной коре 0,1 % по массе. Большая часть углерода входит в состав природных карбонатов ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ), горючих ископаемых - антрацитов, нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа; в свободном состоянии находится в виде графита, алмаза и карбина. Схемы строения различных структур углерода представлены на рис. 10.

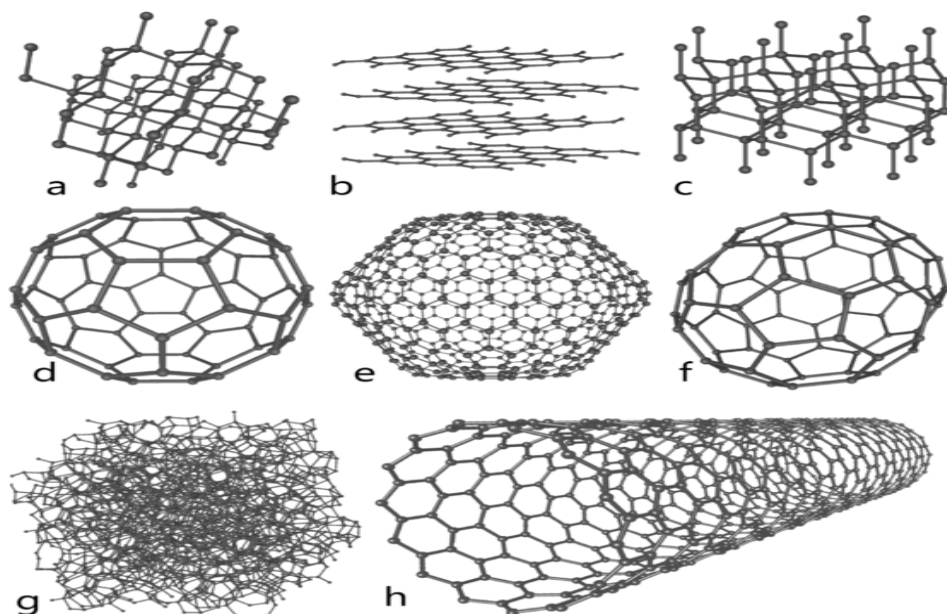


Рис. 10. Схемы строения различных структур углерода:  
**a** — алмаз; **b** — графит; **c** — лонсдейлит; **d** — фуллерен — букибол  $C_{60}$ ; **e** — фуллерен  $C_{540}$ ;  
**f** — фуллерен  $C_{70}$ ; **g** — аморфный углерод; **h** — углеродная нанотрубка

Содержание  $CO_2$  в атмосфере 0,03 %, а его общая масса составляет около 2 – 10 тонн. Разновидности графита: древесный уголь и сажа - известны с древнейших времен. Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. **Болотный газ** – газ, выделяющийся со дна водоёмов содержит  $CH_4$  и небольшие количества  $N_2$  и  $CO_2$ . В организм человека углерод поступает с пищей и общее содержание в нем достигает около 21 %. Он составляет 2/3 массы мышц и 1/3 массы костной ткани. Атмосфера Венеры, в основном состоит из  $CO_2$ . В парообразном состоянии и в виде соединений с азотом и водородом углерод обнаружен в атмосфере Солнца, он найден в каменных и железных метеоритах.

*Кремний* - второй по распространённости (после кислорода) элемент. В чистом виде был выделен в 1811 г. французскими учёными Гей-Люссаком и Луи Тенаром (1777-1857). В 1825 г. шведский химик Берцелиус действием металлического калия на тетрафторид кремния ( $SiF_4$ ) получил чистый элементарный кремний. Новому элементу было дано название «силиций» (от лат. *silex* — кремень). Русское название «кремний» введено в 1834 г. русским химиком Гессом. В переводе с греческого *kremnos* — «утёс, гора». В свободном состоянии не встречается, входит в состав многих силикатных и алюмосиликатных минералов, из которых в основном состоит земная кора. Кристаллическая структура и внешний вид поликристаллического кремния представлены на рис. 11.



Рис. 11. Кристаллическая структура и внешний вид поликристаллического кремния

Наиболее распространён кварц —  $\text{SiO}_2$ , обычно в виде песка. Встречаются кристаллы кварца — горный хрусталь (отдельные кристаллы весят десятки тонн) (рис. 12).



Рис. 12. Горный хрусталь

Кварц - это один из наиболее часто встречающихся минералов в недрах. Этот камень занимает важнейшее место в жизни нашей планеты. Именно с этим минералом учёные связывают развитие жизни на Земле. Кремний главный элемент в царстве минералов и горных пород.

*Германий.* Элемент был предсказан Менделеевым (как эка-кремний) и открыт в 1885 г. немецким химиком Клеменсом Винклером (1838-1904) при анализе минерала аргоидита  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . Назван в честь Германии, родины Винклера.



**Клеменс Винклер (1838-1904)**

Общее содержание германия в земной коре  $7 \cdot 10^{-4}\%$  по массе, то есть больше, чем, например, сурьмы, серебра, висмута. Однако собственные минералы германия встречаются исключительно редко. Кристалл германия - светло-серый полупроводник с металлическим блеском представлен на рис. 13.



Рис. 13. Кристалл германия - светло-серый полупроводник с металлическим блеском



Почти все они представляют собой сульфосоли: германит  $\text{Cu}_2(\text{Cu, Fe, Ge, Zn})_2(\text{S, As})_4$ , аргиродит  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , конфильдит  $\text{Ag}_8(\text{Sn, Ce})\text{S}_6$  и др. Основная масса германия рассеяна в земной коре в большом числе горных пород и минералов: в сульфидных рудах цветных металлов, в железных рудах, в некоторых окисных минералах (хромите, магнетите, рутиле и др.), в гранитах, диабазовых и базальтах. Кроме того, германий присутствует почти во всех силикатах, в некоторых месторождениях каменного угля и нефти.

*Олово.* Внешний вид олова представлен на рис. 14.



Рис. 14. Внешний вид олова

Латинское название *stannum*, связанное с санскритским словом, означающим «стойкий, прочный». Олово является (наряду с медью) одним из компонентов бронзы, изобретённой в конце или середине III тысячелетия до н.э. Поскольку бронза (сплав олова и меди) являлась наиболее прочным из известных в то время металлов и сплавов, олово было «стратегическим металлом» в течение всего «бронзового века».

Олово — редкий рассеянный элемент, по распространенности в земной коре олово занимает 47 место. Кларковое содержание олова в земной коре составляет, по разным данным, от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$  % по массе. Основной минерал олова — касситерит (оловянный камень)  $\text{SnO}_2$ , содержащий до 78,8 % олова. Гораздо реже в природе встречается станнин (оловянный колчедан) —  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  (27,5 % Sn).

*Свинец.* Внешний вид свинца представлен на рис. 15.



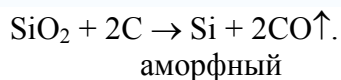
Рис. 15. Внешний вид свинца

Известен с глубокой древности. Изделия из этого металла (монеты, медальоны) использовались в Древнем Египте, свинцовые водопроводные трубы — в Древнем Риме. Указание на свинец как на определённый металл имеется в Ветхом Завете. Выплавка свинца была первым из известных человеку металлургических процессов. До 1990 г. большое количество свинца использовалось (вместе с сурьмой и оловом) для отливки типографских шрифтов, а также в виде тетраэтилсвинца — для повышения октанового числа моторного топлива. Содержание в земной коре  $1,6 \cdot 10^{-3}$  % по массе. Самородный свинец

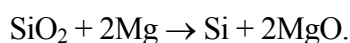
встречается редко, круг пород, в которых он установлен, достаточно широк: от осадочных пород до ультраосновных интрузивных пород.

*Способы получения.* Активированный уголь получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром. В 1939 г. Овсей Ильич Лейпунский (1909-1990) рассчитал условия, при которых графит переходит в алмаз. Он писал, что «условия для эксперимента очень трудны, но не безнадежны». И действительно, в 1953 г. американские учёные получили искусственные алмазы, а в 1961 г. в нашей стране началось промышленное получение алмазов. Алмаз получают из графита при  $t = 1800\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении равном 100 000 атм., применяя катализаторы: расплавленные FeS, Ta, Ni. Новый способ - из органических веществ - метана, этанола, ацетона при пониженном давлении и действии радиоизлучения на кремниевую подложку.

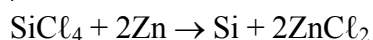
Каталитическим окислением ацетилена получена еще одна модификация углерода,  $\alpha$ -карбин  $\dots\text{-C}\equiv\text{C}-\dots$ . Это чёрный мелкокристаллический порошок, обладающий полупроводниковыми свойствами, под действием света электропроводность его возрастает. Это линейный полимер с sp-гибридизацией. Наиболее стабильная форма углерода  $\beta$ -карбин или поликумулен  $\dots=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots$  был получен искусственно, а затем найден в природе. В промышленности кремний получают, восстанавливая расплав  $\text{SiO}_2$  коксом при температуре около  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  в дуговых печах



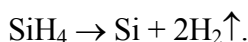
Чистота полученного таким образом кремния составляет около 99,9 %. Так как для практического использования нужен кремний более высокой чистоты, полученный кремний хлорируют. Образуются соединения состава  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiCl}_3\text{H}$ . Эти хлориды далее очищают различными способами от примесей и на заключительном этапе восстанавливают чистым водородом. Возможна также очистка кремния за счёт предварительного получения силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Далее из силицида магния с помощью соляной или уксусной кислот получают летучий моносилан  $\text{SiH}_4$ . Моносилан очищают далее ректификацией, сорбционными и другими методами, а затем разлагают на кремний и водород при температуре около  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Содержание примесей в получаемом этими методами кремнии снижается до  $10^{-8}$ - $10^{-6}\%$  по массе. Кроме этого кремний получают восстановлением  $\text{SiO}_2$  магнием



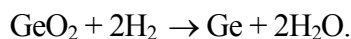
Полупроводниковый кристаллический кремний высокой чистоты получают восстановлением водородом или цинком  $\text{SiCl}_4$



или разложением силана

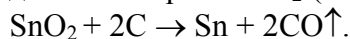


Получению германия предшествует извлечение его соединений из природных минералов, окисление и затем восстановление из оксида



Получению олова и свинца предшествует обогащение соответствующих руд методом флотации. *Обогащение руд* - это совокупность различных методов обработки минерального сырья с целью удаления пустой породы и получения продуктов с высоким содержанием ценных компонентов.

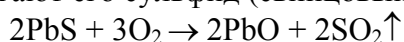
Олово получают из природного минерала  $\text{SnO}_2$  (оловянный камень) по реакции



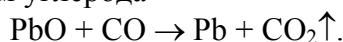
В свободном состоянии олово — серебристо-белый мягкий металл. При сгибании палочки олова слышится характерный треск, обусловленный трением отдельных кристаллов друг о друга. Олово обладает мягкостью и тягучестью и легко может быть

прокатано в тонкие листы, называемые оловянной фольгой или *станиодем*. Кроме обычного *белого олова*, кристаллизующегося в тетрагональной системе, существует другое видоизменение олова — *серое олово*, кристаллизующееся в кубической системе и имеющее меньшую плотность. Белое олово устойчиво при температурах выше 14 °С, а серое — при температурах ниже 14 °С. Поэтому при охлаждении белое олово превращается в серое. В связи со значительным изменением плотности металл при этом рассыпается в серый порошок. Это явление получило название «оловянной чумы». Быстрее всего превращение белого олова в серое протекает при температурах около — 30 °С; оно ускоряется в присутствии зародышей кристаллов серого олова.

Для получения свинца обжигают его сульфид (свинцовый блеск)



затем восстанавливают PbO оксидом углерода



### 2.3. Применение

Каменный уголь, нефть, природный газ используются как топливо, на продуктах их переработки базируется технология органических и неорганических веществ. Миллионы тонн кокса расходуются ежегодно в металлургии для получения сплавов, важнейшим из которых является сталь. Очень важны углеграфитовые материалы. Графитовые электроды используются в электрометаллургии и электрохимических производствах, для изготовления плавильных тиглей, в металлургии, для облицовки ванн при получении алюминия, в ядерных реакторах как замедлитель нейтронов, в электротехнике — электрощётки в моторах. Графитовое волокно в соединениях с полимером образует композиционный материал малой плотности ( $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ ), превосходящий по прочности сталь, из него изготавливают детали самолетов и ракет. Активированный уголь используют в качестве адсорбента, сажа является наполнителем в резиновых изделиях.

По использованию алмазов в народном хозяйстве судят о научно-техническом потенциале страны. Алмазы необходимы при бурении горных пород и обработке твёрдых материалов. Для изготовления алмазного инструмента применяют искусственные алмазы. Алмаз, благодаря исключительной твёрдости, незаменимый абразивный материал. Алмазным напылением обладают шлифовальные насадки бормашин. Исключительно высокая теплопроводность алмаза (до 2000 Вт/м•К) делает его перспективным материалом для полупроводниковой техники в качестве подложек для процессоров. Но относительно высокая цена (около 50 долларов/грамм) и сложность обработки алмаза ограничивают его применение в этой области. Кроме этого, огранённые алмазы — бриллианты используются в качестве драгоценных камней в ювелирных украшениях. Благодаря редкости, высоким декоративным качествам и стечению исторических обстоятельств, бриллиант неизменно является самым дорогим драгоценным камнем, и являются предметом роскоши. Много трагических событий и историй связано со знаменитыми алмазами «Орлов», «Куллинан», «Шах» и другие. Углерод-12 по Международному соглашению (Монреаль, Канада, 1960 г.) — выполняет роль эталона атомных масс.

Графит используется в карандашной промышленности, а также в качестве смазки при особо высоких или низких температурах. В фармакологии и медицине широко используются различные соединения углерода — производные угольной кислоты и карбоновых кислот, различные гетероциклы, полимеры и другие соединения. Так, карболен (активированный уголь), применяется для абсорбции и выведения из организма различных токсинов; графит (в виде мазей) — для лечения кожных заболеваний; радиоактивный изотоп углерода  $^{14}\text{C}$  — для научных исследований (радиоуглеродный анализ).

Углерод играет огромную роль в жизни человека. Его применения столь же разнообразны, как сам этот многоликий элемент. Углерод является основой всех органических веществ. Любой живой организм состоит в значительной степени из углерода. Углерод —

основа жизни. Источником углерода для живых организмов обычно является  $\text{CO}_2$  из атмосферы или воды. В результате фотосинтеза он попадает в биологические пищевые цепи, в которых живые существа пожирают друг друга или останки друг друга и тем самым добывают углерод для строительства собственного тела. Биологический цикл углерода заканчивается либо окислением и возвращением в атмосферу, либо захоронением в виде угля или нефти. Углерод в виде ископаемого топлива: угля и углеводородов (нефть, природный газ) — один из важнейших источников энергии для человечества.

В 1980 г.г. в СССР было обнаружено, что в условиях динамического нагружения углеродсодержащих материалов могут образовываться алмазоподобные структуры, получившие название ультрадисперсных алмазов (УДА). Условия образования УДА могут быть реализованы при детонации взрывчатых веществ с значительным отрицательным кислородным балансом. Такие условия могут быть реализованы также при ударах небесных тел о поверхность Земли в присутствии углеродсодержащих материалов (органика, торф, уголь и пр.). Так, в зоне падения Тунгусского метеорита в лесной подстилке были обнаружены УДА. В настоящее время всё чаще применяется термин «наноалмазы».

*Кремний* в больших количествах используется для получения различных сплавов; 2-4 % кремния в стали увеличивают её магнитную проницаемость, при этом получают стали, которые используются для изготовления трансформаторов, электромоторов и генераторов. Чугун, содержащий 15 - 17 % Si, из-за образования защитной пленки  $\text{SiO}_2$  - кислотоупорен, его применяют в химическом машиностроении. При выплавке стали добавляют кремний в виде ферросилиция, чтобы удалить содержащийся в металле кислород при этом образуется  $\text{SiO}_2$  который уходит в шлак. Кремний подарил людям огонь, первым орудием труда стал кремневый топор или могучий молот. Твёрдость кремневых орудий - еще одно полезное качество вездесущего кремния. Кремний необходим животным на стадии образования скелета.

Кремний - полупроводниковый элемент, и особо чистый кремний применяют в изготовлении рабочих элементов полупроводниковых устройств — интегральные схемы ЭВМ, солнечные батареи. На поверхности пластины площадью  $1 \text{ см}^2$ , вырезанной из монокристалла кремния, размещают десятки тысяч транзисторов и сопротивлений, связанных друг с другом в единую схему. Фотоаппаратура и оптика, хрусталь и цветная бижутерия, электрические лампы и люстры, химическая посуда, кварцевое стекло — не могут обойтись без кремния. Кремний открыл новую эру в электронике и кибернетике. Для защиты полупроводниковых устройств в интервале от  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+200 \text{ }^\circ\text{C}$  используют компоненты на основе кремния. В Японии изобретены кварцевые часы, которые гарантируют точность времени до сотых долей секунды. Монокристаллический кремний — материал для зеркал газовых лазеров. Иногда кремний (технической чистоты) и его сплав с железом (ферросилиций) используется для получения водорода в полевых условиях. Соединения металлов с кремнием — силициды, являются широко употребляемыми в промышленности (например, электронной и атомной), материалами с широким спектром полезных химических, электрических и ядерных свойств (устойчивость к окислению, нейтронам и др.), а также силициды ряда элементов являются важными термоэлектрическими материалами. Кремний применяется в металлургии при выплавке чугуна, сталей, бронз, силумина и др. (как раскислитель и модификатор, а также как легирующий компонент). Для некоторых организмов кремний является важным биогенным элементом. Он входит в состав опорных образований у растений и скелетных — у животных.

*Германий* широко используется как полупроводник. Приборы из германия применяют в счётно-решающих устройствах, в радио- и телевизионной технике, в радиолокации. Громоздкие и хрупкие радиолампы заменены полупроводниковыми диодами и триодами из германия. Кристалл германия заменяет целые установки выпрямителей. Из германия изготавливают термометры сопротивления; германий - металл с высоким электрическим сопротивлением, в тысячи раз большим, чем у меди. А с повышением чистоты металла сопротивление возрастает. При охлаждении германий расширяется, что объясняется появле-

нием рыхлых структур. Эта рыхлость уже при 70 °С приводит к разрушению кристаллов; значит, детали из германия нельзя подвергать нагреванию, так как при остывании они выйдут из строя.

*Олово.* Почти половина добываемого олова идёт на изготовление жести, то есть для покрытия им изделий из железа, соприкасающихся с продуктами питания, и прежде всего консервных банок, в припоях для электроники, в домовых трубопроводах, в подшипниковых сплавах и в покрытиях из олова и его сплавов. Недаром олово называют металлом консервной банки. Важнейший сплав олова — бронза (с медью).

Различные сорта бронзы обязательно содержат в себе олово. Сплавы олова со свинцом — припой — применяются для пайки; сплавы олова с сурьмой, свинцом и медью (оловянные баббиты) применяются для изготовления подшипников, используются как антифрикционные материалы, уменьшающие трение. Станиоль — важнейший материал для электроконденсаторов. Олово используется в основном как безопасное, нетоксичное, коррозионностойкое покрытие в чистом виде или в сплавах с другими металлами.

*Свинец* применяют в производстве аккумуляторов, свинцовке внутренней поверхности химической аппаратуры при производстве соляной и серной кислот, труб для перекачки кислот, сточных труб химических лабораторий, военной техники, хрусталя, глазурей, оптического стекла; на изготовление легкоплавких сплавов (с Bi, Sn, Cd) для электрических предохранителей и точной пригонки контактирующих деталей. Необходим свинец при изготовлении типографского сплава (Pb + Sn и Sb). Несмотря на ядовитость свинца, отказаться от него невозможно. Свинец дешевле — вдвое дешевле алюминия, в 11 раз дешевле олова. После того как в 1859 г. французский физик Гастон Планте (1834–1889) изобрёл свинцовый аккумулятор, для изготовления аккумуляторных пластин с тех пор израсходовали миллионы тонн свинца. Постепенно снижается применение свинца для изготовления очень ядовитого антидетонатора — тетраэтилсвинца. Способность тетраэтилсвинца улучшать качество бензина было открыто группой молодых американских инженеров в 1922 г. В своих поисках они руководствовались периодической таблицей элементов, планомерно приближаясь к наиболее эффективному средству. С тех пор производство тетраэтилсвинца непрерывно росло; максимум приходится на конец 1960 г.г., когда только в США ежегодно с выхлопами выбрасывались сотни тысяч тонн свинца — по килограмму на каждого жителя! В последние годы применение этилированного бензина запрещено во многих регионах, и его производство снижается. Мягкий и пластичный свинец, не ржавеющий в присутствии влаги, — незаменимый материал для изготовления оболочек электрических кабелей; на эти цели в мире расходуется до 20 % свинца. Тяжёлый свинец хорошо задерживает губительные для человека излучения и потому свинцовые экраны используются для защиты работников рентгеновских кабинетов, в свинцовых контейнерах хранят и перевозят радиоактивные препараты. Свинец содержат также подшипниковые сплавы баббиты, «мягкие» припои (самый известный — «третник» — сплав свинца с оловом). В строительстве свинец используют для уплотнения швов и создания сейсмостойких фундаментов. В военной технике — для изготовления шрапнели и сердечников пуль. Области применения кремния, олова, свинца представлены на рис. 16.

*Токсичное действие.* Углерод входит в состав атмосферных аэрозолей, в результате чего может изменяться региональный климат, уменьшаться количество солнечных дней. Частицы углерода поглощают солнечное излучение, что может вызвать нагревание поверхности Земли. Углерод поступает в окружающую среду в виде сажи в составе выхлопных газов автотранспорта, при сжигании угля на ТЭС, при открытых разработках угля, подземной его газификации, получении угольных концентратов и др.

Свинец и его соединения токсичны. Попадая в организм, свинец накапливается в костях, вызывая их разрушение. ПДК в атмосферном воздухе соединений свинца 0,003 мг/м<sup>3</sup>, в воде 0,03 мг/дм<sup>3</sup>, почве 20,0 мг/кг. Выброс свинца в Мировой океан 430—650 тысяч т/год.



Рис. 16. Области применения кремния, олова, свинца

## 2.4. Химические свойства

По свойствам углерод и образуемые им соединения резко отличаются от остальных элементов группы. При обычных условиях все аллотропные модификации углерода весьма инертны, другие элементы группы химически достаточно активны и взаимодействуют со многими простыми и сложными веществами (схемы 1 и 2).

Схема 1

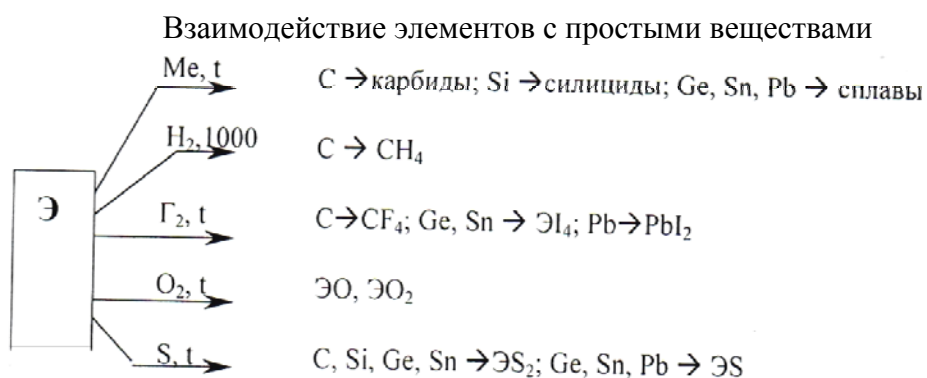
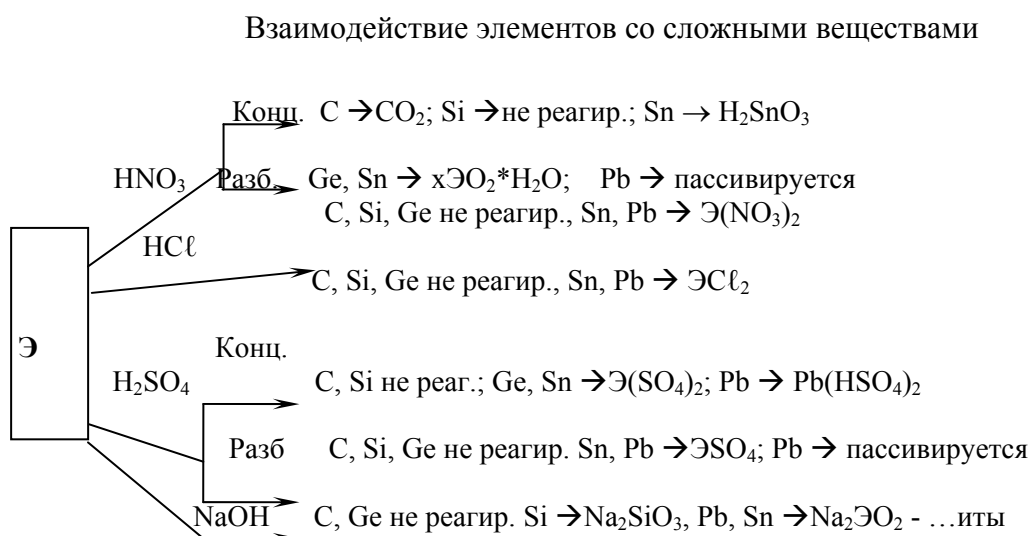
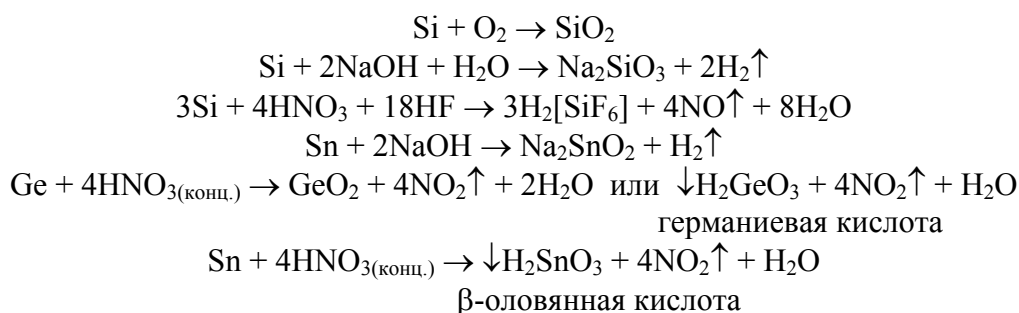


Схема 2

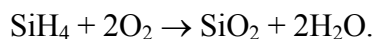




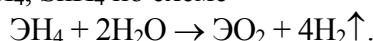
Получающиеся кислоты фактически имеют состав  $n\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Протеканию реакций свинца с холодной  $\text{HCl}$  и разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  препятствует образование на поверхности металла малорастворимых  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{PbSO}_4$ .

## 2.5. Важнейшие соединения

*Гидриды.* Водородные соединения типа  $\text{ЭH}_4$  - это газы, устойчивость которых при переходе от  $\text{CH}_4$  к  $\text{PbH}_4$  уменьшается, а восстановительная способность увеличивается. Метан химически инертен, остальные газы имеют высокую реакционную способность. Силан самовоспламеняется на воздухе

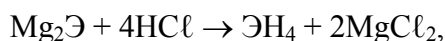


Вода разлагает  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SnH}_4$  по схеме



На метан вода не действует. Метан содержится в природе. При температуре  $0^\circ\text{C}$  и ниже  $\text{CH}_4$  образует гидрат со льдом — клатрат, примерный состав которого  $\text{CH}_4 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ . Образование гидрата необходимо учитывать при эксплуатации газопроводов: если газ содержит влагу, то при низкой температуре происходит закупорка газопровода гидратом.

Водородные соединения  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и  $\text{Pb}$  образуются при разложении кислотами соединений или сплавов этих элементов с магнием



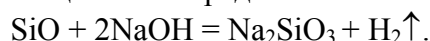
в случае с кремнием преобладает моносилан (40 %  $\text{SiH}_4$ ) в образующейся смеси силанов  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n = 1 - 6$ . Силаны - легколетучие ядовитые вещества, бурно реагирующие с галогенами с образованием  $\text{SiГ}_4$ .

*Галогениды.* Углерод и кремний образуют галогениды только одного типа ( $\text{CГ}_4$ ,  $\text{SiГ}_4$ ) со всеми галогенами. Для углерода только  $\text{CF}_4$  получают непосредственным взаимодействием, это очень инертное вещество, используемое наряду с  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  в качестве фреона;  $\text{CCl}_4$  - негорючая жидкость, при комнатной температуре не взаимодействующая с водой, растворитель.

*Оксиды.* Известны оксиды двух типов  $\text{ЭO}$ ,  $\text{ЭO}_2$  и смешанные оксиды ( $\text{ЭO} \cdot \text{ЭO}_2$ ).

Оксиды углерода  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  - газы, все остальные оксиды - твёрдые вещества, практически нерастворимые в воде. Изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов представлены в табл. 3.

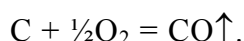
Наиболее сильно восстановительные свойства проявляются у  $\text{CO}$  при высокой температуре, а у  $\text{SiO}$ ,  $\text{GeO}$  и  $\text{SnO}$  - в щелочной среде



$\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{PbO}_2$  - сильнейшие окислители



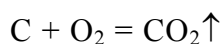
Реакция образования оксида углерода(II) из простых веществ описывается уравнением



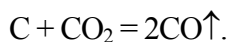
### 3 Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств оксидов

Степень окисления элемента	Оксиды элементов				
+2	CO	SiO	GeO	SnO	PbO
	безразличные		амфотерные с усилением основных свойств $\longleftrightarrow$ возрастание восстановительных свойств		
+4	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	PbO <sub>2</sub>
	слабокислые		амфотерные, с усилением кислотных и окислительных свойств $\longrightarrow$		

Стандартная энергия Гиббса этой реакции равна -137 кДж/моль, однако стандартная энергия Гиббса реакции

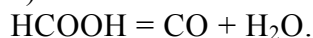


гораздо более отрицательна (-394 кДж/моль). Поэтому при невысоких температурах уголь сгорает до CO<sub>2</sub>, а оксид углерода(II), даже при недостатке кислорода, почти не образуется. Иначе обстоит дело при повышении температуры. По достижении 400 - 500 °С начинает протекать реакция между углем и образовавшимся диоксидом углерода

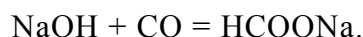


Эта реакция эндотермична и при 298 К изменение стандартной энергии Гиббса при её протекании положительно (+120 кДж/моль). Однако в ходе превращения происходит двукратное увеличение числа молекул газа и энтропия системы сильно возрастает, так что энтропийное слагаемое энергии Гиббса - имеет отрицательный знак. С увеличением температуры это слагаемое начинает преобладать (по абсолютной величине) над энтальпийным членом, в результате чего изменение энергии Гиббса при протекании реакции становится отрицательным. Уже при 800 °С степень превращения CO<sub>2</sub> в CO достигает 80 %. Рассмотренная реакция между углеродом и CO<sub>2</sub>, приводящая к образованию монооксида углерода, осуществляется в очень больших масштабах в доменном процессе, а также в газогенераторах.

В лабораториях оксид углерода(II) обычно получают, прибавляя муравьиную кислоту HCOOH к горячей серной кислоте. Последняя отнимает от муравьиной кислоты воду, выделяя оксид углерода(II)



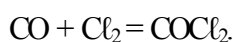
Эта реакция показывает, что **оксид углерода(II)** (угарный газ) можно рассматривать как продукт неполного окисления углерода (газ без цвета и запаха, ядовит) или как ангидрид муравьиной кислоты. Хотя муравьиная кислота не может быть получена непосредственно из оксида углерода(II) и воды, соли её образуются при взаимодействии едких щелочей с оксидом углерода при 150 - 200 °С



На воздухе оксид углерода горит голубоватым пламенем с выделением большого количества теплоты, превращаясь в CO<sub>2</sub>



На солнечном свете или в присутствии активного угля (катализатор) оксид углерода непосредственно соединяется с хлором, образуя чрезвычайно ядовитый газ — *фосген*



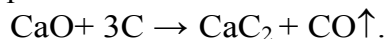


Фосген — важный промышленный продукт. Он применяется при производстве ряда органических и неорганических веществ, например красителей.

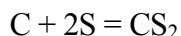
Оксид углерода(II) соединяется со многими металлами, образуя карбонилы металлов, такие как, карбонил железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , карбонил никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Последние два вещества представляют собой летучие, весьма ядовитые жидкости. Большинство карбонилы металлов — кристаллические вещества. Наибольшее практическое значение имеют карбонилы никеля, кобальта и железа. Они применяются для получения высокочистых металлов, для нанесения металлических покрытий. Кроме того, они служат катализаторами многих важных химических реакций. При повышенной температуре оксид углерода(II) — хороший восстановитель, играющий важную роль в металлургии при восстановлении металлов из их оксидов. Он используется также в качестве газообразного топлива и входит в число исходных веществ в производстве ряда органических соединений.

Оксид углерода(II) очень ядовит и особенно опасен тем, что не имеет запаха; поэтому отравление им может произойти незаметно. Ядовитое действие оксида углерода(II), известное под названием угара, объясняется тем, что CO легко соединяется с гемоглобином крови и делает его неспособным переносить кислород от лёгких к тканям. При вдыхании свежего воздуха образовавшееся соединение (карбоксигемоглобин) постепенно разрушается, и гемоглобин восстанавливает способность поглощать кислород. Многие трагические события в истории мореплавания связаны с образованием больших количеств этого газа. Наличием 7 % CO в воздухе обусловлена так называемая «гаражная смерть».

*Карбиды и силициды.* Углерод и кремний с менее электроотрицательными элементами образуют карбиды и силициды. Большинство карбидов получают сильным нагреванием соответствующих элементов или их оксидов с углеродом или взаимодействием металлов с углеводородами. Так, получение **карбида кальция** - соединения кальция с углеродом ( $\text{CaC}_2$ ) протекает по реакции



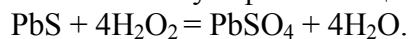
*Сульфиды.* Сульфиды известны для всех p-элементов IV группы. При нагревании углерод реагирует с серой образуется сульфид



при быстром охлаждении газовой фазы получают сероуглерод  $\text{CS}_2$  - летучую, бесцветную жидкость со слабым приятным запахом.

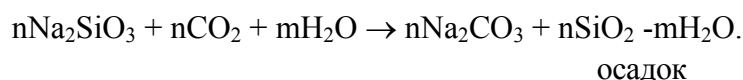
Нагреванием смеси порошкообразных олова, серы в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (для удаления с поверхности олова плёнки оксида) получают  $\text{SnS}_2$  в виде золотистых металлических блестящих чешуек - "сусальное золото", которое используют для приготовления "бронзовой" краски, для позолоты дерева. Свинец не образует дисульфида.

Моносульфиды  $\text{GeS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{PbS}$  получают при действии  $\text{H}_2\text{S}$  на  $\text{E}^{+2}$ . Сульфид свинца реагирует с  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием белого сульфата свинца



Эту реакцию используют при реставрации старинных картин, в создании которых употреблялись свинцовые белила, содержащие основной карбонат свинца  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ , реагирующий с сульфидами, присутствующими в небольшом количестве в воздухе, с образованием чёрного  $\text{PbS}$ .

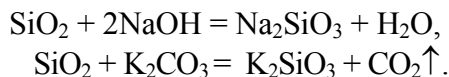
*Кислоты.* Кремниевые кислоты слабее угольной, они выпадают в осадок при действии  $\text{CO}_2$  на растворы силикатов



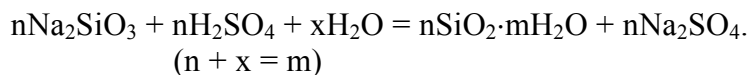
Малорастворимые в воде слабые кремниевые кислоты, соответствующие кислотному оксиду  $\text{SiO}_2$ . можно представить общей формулой  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . В свободном состоянии выделены ортокремниевая  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и метакремниевая  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  кислоты.

*Цеолиты* - это алюмосиликаты состава  $Me^{n+}(AlO_2)_l \cdot (SiO_2)_k \cdot nH_2O$  ( $m, k, l, n$  - целые числа),  $Me^{n+}$  - катион щелочного или щёлочноземельного металла. Обезвоженные цеолиты имеют ажурную структуру, содержащую каналы одинакового размера, но разного для различных цеолитов. Это широко используемые адсорбенты, с их помощью можно «сортировать» молекулы по размеру, поэтому цеолиты - называют «молекулярными ситами».

*Силикаты*. В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов. Они получают при сплавлении диоксида кремния с едкими щёлочами или карбонатами калия и натрия

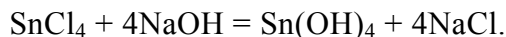
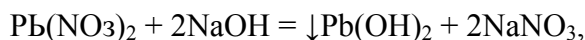


По внешнему сходству со стеклом силикаты калия и натрия получили название *растворимого стекла*, а их водные растворы называют *жидким стеклом*. От соотношения содержаний  $SiO_2/Na_2O$  - модуля растворимого стекла - сильно зависят свойства данного продукта. При добавлении кислоты к раствору силиката образуется студенистый осадок геля кремниевой кислоты неопределённого состава



При отмывании осадка от образовавшейся соли и высушивании при повышенной температуре получается диоксид кремния  $SiO_2$  в виде прозрачных крупинок - это *силикагель*. Он обладает высокой пористостью и имеет огромную удельную поверхность, поэтому он широко используется как адсорбент и носитель катализаторов.

*Гидроксиды*. Так как оксиды Ge, Sn, Pb с водой практически не взаимодействуют, то соответствующие им гидроксиды типа  $\text{Э}(\text{OH})_2$  и  $\text{Э}(\text{OH})_4$  получают косвенным путем



Характер изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов представлены табл. 4.

#### 4 Изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств гидроксидов Ge, Sn и Pb

Степень окисления элемента	Гидроксиды р-элементов IV группы				
	+2			$Ge(OH)_2$	$Sn(OH)_2$
	амфотерные с усилением основных свойств <div style="text-align: center;"> <math>\longleftarrow</math> <math>\longrightarrow</math>                      возрастание восстановительных свойств                 </div>				
+4	$H_2CO_3$	$H_2SiO_3$	$Ge(OH)_4$	$Sn(OH)_4$	$Pb(OH)_4$
	слабокислые		амфотерные, с усилением кислотных и окислительных свойств <div style="text-align: center;"> <math>\longrightarrow</math> </div>		

*Элементоорганические соединения*. В 1936 г. советский учёный Кузьма Андрианович Андрианов (1904-1978) разработал метод синтеза высокомолекулярных кремнийорганических соединений (КОС), в которых воедино слились главные эле-

менты неорганического и органического мира - кремний и углерод - это высокомолекулярные силиконы.

Силиконы обладают термостабильностью камня и эластичностью живой ткани, они быстро нашли практическое применение в медицине и технике. Их употребляют при лечении органов дыхания и пищеварения, при изготовлении искусственных хрусталиков глаза и клапанов сердца, в гематологии и протезировании. Силоксановая резина - силлаплен - совместима с живой тканью, что позволило использовать силиконы в изготовлении искусственных артерий, сухожилий, суставов, костей, С их помощью устраняют дефекты строения лба, носа, подбородка, челюстей, шеи, черепа

## 2.6. Применение

Твёрдый  $\text{CO}_2$  под названием «сухой лёд» применяется для сохранения мороженого, для газирования и для охлаждения пищевых продуктов. Удобство данного хладагента обусловлено тем, что он испаряется не плавясь и не ядовит.  $\text{CO}_2$  применяют для тушения огня, так как он препятствует горению, в атмосфере  $\text{CO}_2$  хранят мясо и другие пищевые продукты.

Широкое применение находят карбонаты:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - производство алюминия, получение стекла, мыловарение, целлюлозно-бумажная, текстильная промышленности;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ - поташ - производство стекла;  $\text{CaCO}_3$  - производство вяжущих веществ, соды, гидроксида натрия, стекла, использование в виде мрамора. Из карбида кальция ( $\text{CaC}_2$ ) получают ацетилен. Мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  - лучшее азотное удобрение, содержит много азота (45,5 %), прекрасно усваивается растениями и, в отличие от других азотных удобрений, её применение не приводит к понижению pH почвы, её закислению. Сероуглерод ( $\text{CS}_2$ ) и тетрахлорид углерода ( $\text{CCl}_4$ ) - растворители многих веществ, их используют в органическом синтезе.  $\text{CS}_2$  в больших количествах используют в производстве вискозы.

Цианиды – соли синильной кислоты - применяют для извлечения золота из руд (метод Петра Павловича Багратиона (1818-1876)), в электролитах для гальванических покрытий благородными металлами, во многих органических синтезах. У людей, работающих с глиной, не бывает ревматизма, радикулита и отложения солей; затягиваются порезы, заживают раны, останавливается кровотечение. Белая глина (каолин) помогает при разных отравлениях. Фармация использует глину, особенно каолин для приготовления паст, мазей, таблеток, пилюль. Вообще основным компонентом всех таблеток является глина, это прекрасный, универсальный адсорбент. Ценным качеством глины является пластичность и мягкость, что используется при изготовлении различной керамики (строительной, химически стойкой, бытовой и технической), фарфора (белоснежного китайского, голубоватого саксонского, зеленоватого японского), фаянса.

Белая сажа, используемая в производстве резины, красок, лаков и различных смазок - это аморфный диоксид кремния, а высокодисперсный аморфный диоксид кремния - аэросил - применяется в производстве клеев, красок, смазок, поглотителей. К материалам, изготавливаемым силикатной промышленностью, относится цемент, потребляемый в огромных количествах при строительных работах. Кирпич в силикатной промышленности занимает 2 место. Неценима роль стекла в нашей жизни. М.В. Ломоносов написал оду об исключительном значении этого материала, где прозвучало:

"Далече до конца Стеклу достойным хвал,  
На кои целый год едва бы мне достал".

Состав обычного стекла близок к  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ , он может изменяться в широких пределах, а в зависимости от этого получаются сорта стекла с самыми разнообразными свойствами. Замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  на  $\text{PbO}$  даёт стекло с большой плотностью и высоким показателем преломления. Это "флинтглас", или хрусталь. Частичной заменой  $\text{CaO}$

на  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  получают химически стойкое стекло. Тугоплавкое стекло - *пирекс* - имеет повышенное содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Большое применение имеют стекловолокно и изготовляемая из него стеклоткань. *Силикат натрия* применяют для огнезащитного покрытия древесины и текстиля, для изготовления огнеупорных замазок, в производстве некоторых силикатных материалов, для укрепления грунтов и бетонных автодорог. Силикатный канторский клей - это жидкое стекло в смеси с отмоченным мелом - является прекрасным клеем для фарфора и обычного стекла, а в сочетании с цементом склеивает даже камни, в том числе и драгоценные. Свежие яйца сохраняются, длительное время при комнатной температуре, в растворе жидкого стекла.

Путем сочетания стеклянного волокна с различными синтетическими смолами получают стеклопластики. Они в 4 раза легче стали и превосходят её по прочности и коррозионной стойкости. Из стеклопластиков изготавливают трубы, выдерживающие большое гидравлическое давление и не подвергающиеся коррозии. В последнее время стеклопластики находят все большее применение в автомобильной, авиационной, судостроительной промышленности.

$\text{SiCl}_4$  и  $\text{SiH}_4$  используют в качестве исходных веществ для синтеза КОС, из которых получают различные каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и сохраняющие эластичность до  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ , высокопрочные клеи, огнеупорные лаки и эмали, водоотталкивающие вещества для пропитки тканей, электроизоляционные материалы, морозостойкие и жаростойкие силиконовые смазки, пластмассы разнообразного ассортимента. Соединения кремния служат основой для производства стекла, цемента, силикатной керамики, кирпича, фарфора, фаянса и изделий из них.

Из соединений германия наибольшее применение имеет  $\text{GeO}_2$ , который входит в состав стекол, обладающих высоким коэффициентом преломления и прозрачностью в инфракрасной части спектра.  $\text{GeO}_2$  благоприятно действует на кроветворные органы и сохраняет клапанную систему сердца. Замечено, что там, где сжигают много угля, содержащего германий, - меньше заболеваний туберкулезом.

Соединения  $\text{Sn(II)}$  -  $\text{SnCl}_2$  используют в качестве восстановителя в органических синтезах и как протраву при крашении тканей. Атом олова способен к образованию химической связи с углеродом, что позволяет получать *металлоорганические соединения*, известные как *оловоорганические*. Огромное количество оловоорганических соединений расходуется в качестве стабилизаторов поливинилхлорида - вещества, используемого для изготовления тары, трубопроводов, прозрачного кровельного материала, оконных рам, водостоков и др. Другие оловоорганические соединения используются как сельскохозяйственные химикаты, для изготовления красок и консервации древесины. *Оксид олова* применяют в составе глазури для керамики; он придает глазури непрозрачность и служит красящим пигментом. Его можно также осаждать из растворов в виде тонкой плёнки на различных изделиях, что придает прочность стеклянным изделиям (или уменьшает массу сосудов, сохраняя их прочность).

Соединения свинца являются пигментами - наполнителями масляной краски:  $\text{PbO}$  - глет,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  - ярко-красный сурик,  $\text{PbCrO}_4$  - хромовый жёлтый. Некоторые соединения свинца нужны в фармации и медицине. Например, с помощью ацетата свинца («свинцового сахара») разделяют две органические кислоты, стимулирующие работу печени. Но главная работа свинца связана с диагностикой и рентгенотерапией.

Значительное применение находят сплавы свинца - пьютер (сплав олова со свинцом), содержащий 85-90 %  $\text{Sn}$  и 15-10 %  $\text{Pb}$ , формируется, недорог и используется в производстве домашней утвари. Припой, содержащий 67 %  $\text{Pb}$  и 33 %  $\text{Sn}$ , применяют в электротехнике. Сплавы свинца с сурьмой используют в производстве пуль и типографского шрифта, а сплавы свинца, сурьмы и олова - для фигурного литья и подшипников. Сплавы свинца с сурьмой обычно применяют для оболочек кабелей и пластин электрических аккумуляторов. Соединения свинца используются в производстве красителей, красок, инсектицидов, стеклянных изделий и как добавки к бензину в виде тетраэтилсвинца

$(C_2H_5)_4Pb$  (умеренно летучая жидкость, пары которой в малых концентрациях имеют сладковатый фруктовый запах, в больших - неприятный запах;  $T_{пл} = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 80\text{ }^\circ\text{C}/13\text{ мм рт.ст.}$ ; плотн.  $1,650\text{ г/см}^3$ ;  $n_D^{25} = 1,5198$ ; не растворим в воде, смешивается с органическими растворителями; *высокотоксичен*, легко проникает через кожу; ПДК =  $0,005\text{ мг/м}^3$ ; ЛД<sub>50</sub> =  $12,7\text{ мг/кг}$  (крысы, перорально)). Тетраэтилсвинец  $Pb(C_2H_5)_4$  антидетонатор. **Антидетонатор** - химическое соединение, добавляемое в небольших количествах (менее 1 %) к моторным топливам для уменьшения детонации и повышения октанового числа.

«Нефть не топливо - топить  
можно и ассигнациями»  
Д. И. Менделеев

## 2.7. Топливо и его виды. Нефтепереработка

На протяжении всей истории своего развития человечество потребляет энергию. Энергия химических соединений сосредоточена главным образом в химических связях. Чтобы разрушить связь между двумя атомами, требуется затратить энергию. Когда химическая связь образуется, энергия выделяется. Поэтому огромное число химических реакций используется для получения энергии, так как любая химическая реакция заключается в разрыве одних химических связей и образовании других. Когда в результате химической реакции при образовании новых связей выделяется энергии больше, чем потребовалось для разрушения "старых" связей в исходных веществах, то избыток энергии высвобождается в виде тепла. К ним относятся, например, реакции сгорания различных топлив, для оценки которых требуется знать количество выделяемой тепловой энергии (тепловых эффектов). *Топливо* — вещество или смесь веществ, способное к экзотермическим химическим реакциям с внешним или содержащимся в самом топливе окислителем, применяемое для выделения энергии, изначально тепловой. Топливо — горючие вещества, основной составной частью которых является углерод. В зависимости от происхождения различают: - природное топливо: нефть, уголь, природный газ, горючие сланцы, торф, древесина; - искусственное топливо: кокс, моторные топлива, генераторные газы и др.

В древности её источником была древесина. С развитием цивилизации, созданием паровых машин древесину начали вытеснять найденные людьми более эффективные ископаемые источники энергии – уголь, позднее нефть, природный газ. Смена источников энергии (древесина – уголь – нефть - природный газ) – это по сути вехи технического прогресса. К основным видам топлива относятся ископаемый уголь, торф, дрова, нефть и природный газ.

*Ископаемый уголь* используется как непосредственно для сжигания, так и для переработки в более ценные виды топлива – кокс, жидкое горючее, газообразное топливо.

Различают три главных вида ископаемых углей:

1) *антрацит* – самый древний из ископаемых углей. Отличается большой плотностью. Содержит в среднем 95 % углерода. Хороший горючий материал, но горит только при сильной тяге воздуха, без пламени (или с весьма слабым), без запаха и дыма;

2) *каменный уголь* - плотная горная порода, образованная аморфным углеродом (75-90 %), бархатно и смоляно-чёрного цвета; блеск каменного угля жирный, излом раковистый. Каменный уголь горит ярким пламенем, распространяя сильный дым и смолистый запах. Из всех ископаемых углей каменный уголь находит самое широкое применение;

3) *бурый уголь* содержит 65-70 % углерода. Имеет бурый цвет. Горит длинным коптящим пламенем. Как самый молодой из ископаемых углей, часто сохраняет следы структуры дерева, из которого он образовался. Бурый уголь отличается большой гигроскопичностью и высокой зольностью (от 7 до 38 %), поэтому используется только как местное

топливо и как сырьё для химической переработки. В частности, путем его гидрогенизации получают ценные виды жидкого топлива – бензин и керосин.

*Торф* - углеродистое вещество, образуется путем медленного разложения в болотах, без доступа воздуха, растительных остатков: мхов, тростниковых и осоковых растений, третичных, хвойных и лиственных лесов. Чем глубже, тем торф древнее, плотнее и богаче углеродом. Содержание углерода в торфе составляет 55-60 %. Сухой перегонкой торфа добывается дёготь, светильный газ, тяжёлые масла, аммиачные продукты, а также торфяной кокс, содержащий очень мало серы, что позволяет применять его для выплавки высококачественного чугуна.

*Дрова* занимают второстепенное место в общем балансе топлива. В последние годы их применение непрерывно уменьшается.

*Нефть* как топливо получила широкое применение с тех пор, как в конце XIX века был изобретен двигатель внутреннего сгорания, работающий на продуктах переработки нефти. Нефть в разных странах называлась по-разному. У славян она звалась ропанкой, или ропой, в древней Греции – петролеум («петро» - камень, «олеум» - масло), у китайцев – иги-иу. Смысл этих слов один и тот же – горное масло, земляная или каменная смола. В России в обиход вошло другое название этой жидкости – нефть, которое возможно произошло от арабского слова «нафта», означающего «вытекать», «просачиваться». Нефть - важнейшее полезное ископаемое. В её составе обнаруживается свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83-87 % углерода; 12-14 % водорода; 0,5-6,0 % серы; 0,02-1,7 % азота и 0,005-3,6 % кислорода и незначительную примесь минеральных соединений. Различают лёгкую ( $\rho = 0,65-0,87 \text{ г/см}^3$ ), среднюю ( $\rho = 0,87-0,91 \text{ г/см}^3$ ) и тяжёлую ( $\rho = 0,91-1,05 \text{ г/см}^3$ ) нефть.

Важными с экологических позиций компонентами нефти являются присутствующие в ней соединения серы. Для сырой нефти наиболее значительно влияющие на потребительские свойства нефти следующие физико-химические свойства: плотность нефти; выход фракций при температурах 200, 300 и 350 °С; массовая доля серы; содержание хлористых солей. Повышенное содержание серы в нефти приводит к интенсивной коррозии аппаратуры, необходимости защелачивания продуктов переработки, гидроочистке фракций, «отравлению» катализаторов. В России нефть классифицируют по содержанию серы на три класса: малосернистая (до 0,5 %), сернистая (0,5 - 2 %) и высокосернистая (более 2 %). Нефть малосернистая с плотностью 0,78-0,85 г/см<sup>3</sup> лучше, чем высокосернистая тяжёлая нефть.

Путем переработки из нефти получают продукты различного назначения. Главный способ переработки нефти – фракционирование (перегонка), при котором (после предварительного удаления газов) выделяют следующие основные нефтепродукты:

1. Бензин (сырой); температура кипения до 150 - 205 °С;
2. Керосин; температура кипения от 150 до 300 °С;
3. Нефтяные остатки (мазут).

Бензиновая фракция содержит углеводороды с 5-9 атомами углерода. Повторными разгонками из неё выделяют петролейный, или нефтяной, эфир (температура кипения 40-70 °С), бензины различных назначений – авиационный, автомобильный (температура кипения 70-120 °С) и др. Керосиновая фракция содержит углеводороды с 10-16 углеродными атомами, а нефтяные остатки (мазут) – смесь высших углеводородов.

Из мазута при температуре выше 300 °С отгоняется некоторое количество не разлагающихся при этой температуре продуктов, которые называют соляровыми маслами и применяют в качестве различных смазочных средств. Кроме того, из мазута путем очистки (перегонки под уменьшенным давлением или с водяным паром) получают и такие ценные продукты, как вазелин и парафин (последний представляет собой смесь твёрдых углеводородов, которыми особенно богаты некоторые сорта нефти). Остаток после переработки мазута – так называемый гудрон – применяют для покрытия дорог. Мазут используют и непосредственно как топливо.

Наиболее ценными для современной техники продуктами переработки нефти являются бензины. Однако при прямой перегонке из нефти получается лишь до 20 % (в зависимости от сорта и месторождения нефти) бензиновой фракции. Выход её может быть увеличен до 60-80 % при помощи крекинга высших нефтяных фракций. Первая установка по крекингу нефти была построена в 1891 г. в России инженером Владимиром Григорьевичем Шуховым (1853-1939).

При крекинге наряду с жидкими бензиновыми углеводородами получают более простые газообразные, главным образом непредельные углеводороды. Они образуют так называемые газы крекинга (до 25 % от крекируемого нефтепродукта). Последние являются ценным промышленным источником непредельных углеводородов.



**Владимир Григорьевич Шухов  
(1853-1939)**

*Природный газ*, состоящий из метана и других предельных углеводородов, - весьма дешёвое и удобное топливо. Основная часть природного газа – это метан до 98 %, кроме него в его состав могут входить также более тяжёлые углеводороды: этан ( $C_2H_6$ ); пропан ( $C_3H_8$ ); бутан ( $C_4H_{10}$ )), а также другие неуглеродные вещества (водород, сероводород, азот, благородных газов, оксида углерода(IV) и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7 % метана и 2,3 % прочих газов, газ Саратовского месторождения – 93,4 % метана, 3,6 % этана, пропана, бутана и 3 % негорючих газов. По запасам природного газа первое место принадлежит России.

К природным газам относятся и так называемые попутные газы, которые обычно растворены в нефти и выделяются при её добыче. В попутных газах содержится меньше метана, но больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и, главным образом, в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают индивидуальные углеводороды. Из пропана и бутана путем дегидрирования получают непредельные углеводороды – пропилен, бутилен и бутadiен, из которых синтезируют каучуки и пластмассы. Таким образом, будучи прекрасным топливом, природный газ является в то же время исключительно ценным и экономически выгодным сырьём для промышленности органического синтеза.

Одинаковые количества топлива дают при сжигании различные количества теплоты. Поэтому для оценки качества топлива определяют его *теплотворную способность*, то есть количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг топлива (табл. 5, 6).

### 5 Количество теплоты, выделяющейся при полном сгорании 1 кг топлива

Топливо, вещество	Удельная теплота сгорания топлива	
	мДж/кг	Ккал/кг
Условное топливо	29,3	7000
<i>Твёрдое:</i>		
антрацит	26,8-31,4	6400-7500
древесный уголь	31,5-34,4	7500-8200
дрова (воздушно-сухие)	8,4-11,0	2000-2500
древесина (воздушная сушка; влажность 20–25 %)	13,9	3300
древесина (влажность 30–35 %)	11,6	2750
древесные опилки и стружка	8,4	2000
каменный уголь	~27	~6500
кокс	27	6500
сланцы горючие	7,5-15,0	1800-3600
твёрдые ракетные топлива	4,2-10,5	1000-2500
торф	10,5-14,5	2500-3500
торф (воздушная сушка)	12,6	3000
торф кусковой 3000	12,6	3000
торф брикетный 4000	16,8	4000
<i>Уголь:</i>		
канадско-ачинский	15,5	3700
подмосковный	10,5	2500
челябинский	14,6	3500
экибастузский	16,1	3840
бурый уголь 4700	19,7	4700
каменный уголь 5000—7000	2,1-29,3	5000-7000
<i>Жидкое:</i>		
бензин	44-47	10500-11200
дизельное автотракторное	42,7	10 200
керосин	44-46	10 500-11 000
нефть	43,5-46	10 400-11000
спирт	27,0	6450
топливо для ракетных жидкостных двигателей (керосин+жидкий кислород)	9,2	2200
топливо для реактивных двигателей самолетов (ТС-1)	42,9	10 250
прямогонный бензин	46	11000
бензин авиационный	44	10600
бензин автомобильный	44	10600
керосин осветительный	44	10500
дизельное топливо	42	10000
мазут	40,3-41,6	9600-9900
<i>Газообразное:</i>		
ацетилен	48,1	11 500
водород	120	28 600
газ природный	41-49	9800-11700
метан	50,0	11950
оксид углерода(II)	10,1	2420
смесь пропан-бутан	206	Больше 6000



В качестве топлива используют пропан-бутановые смеси. Большое преимущество пропан-бутановых смесей – их близость по основным характеристикам к традиционным моторным видам топлива. При увеличении давления эта смесь меняет агрегатное состояние, превращаясь в жидкость. Это свойство позволяет добиться высокой энергетической плотности и хранить сжиженный углеводородный газ (СУГ) в сравнительно в простых по конструкции резервуарах. Кроме этого данная смесь имеет высокую теплотворную способность по сравнению с природным газом.

#### 6 Теплота сгорания дров из разных пород деревьев

Тип дерева	(кВт·ч на килограмм)	При 20 % влажности (воздушно-сухие)	При 50% влажности (свежесрубленные)
		(кВт·ч на кубометр)	(кВт·ч на кубометр)
Белый бук	4,2	2200	1930
Красный бук	4,2	2100	1850
Дуб	4,2	2100	1850
Ясень	4,2	2100	1850
Рябина	4,2	2100	1850
Берёза	4,3	1900	1670
Вяз	4,1	1900	1670
Клён	4,1	1900	1670
Ольха	4,1	1500	1300
Ива (верба)	4,1	1400	1230
Тополь	4,1	1400	1230
Дуглазия	4,4	1700	1500
Сосна	4,4	1700	1500
Лиственница	4,4	1700	1500
Пихта	4,4	1600	1400
Сосна	4,4	1500	1300

Топите большей частью лёгкой и очень дешёвой древесиной, такой как тополь, ива или ольха.

По величине теплотворной способности все виды твёрдого топлива и нефть уступают природному газу. Чистый природный газ не имеет цвета и запаха. Чтобы можно было определить утечку по запаху, в него добавляют небольшое количество веществ, имеющих сильный неприятный запах (так называемые *одоранты*). Чаще всего в качестве одоранта применяется этилмеркаптан. Высокая калорийность газообразного топлива обусловлена тем, что при его сгорании не затрачивается энергия на разрыв связей между атомами углерода, как в твёрдом топливе или больших молекулах углеводородов нефти. Кроме того, газообразное топливо полностью смешивается с воздухом, так что при его сжигании требуется лишь очень небольшой избыток кислорода по сравнению с теоретической величиной. Это снижает потери теплоты на нагрев избытка кислорода (воздуха). Газ можно предварительно нагревать, благодаря чему повышается температура пламени. Его удобно транспортировать на большие расстояния, пользуясь газопроводами.

При современном уровне добычи нефти и газа их запасы кончатся после 2050 г. В 1999 г. в общем производстве энергии на долю нефти приходилось 32 %, на долю каменного угля – 25 %, на долю природного газа – 17 %, на долю биомассы (дров, торфа, органических отходов, биогаза) – 14 %, на долю гидроэнергии – 6 %, на долю атомной энергии – 5 %, на долю остальных источников – 1 %. Легко видеть (рис. 16), что нефть и газ дают

примерно 50 % потребляемой в мире энергии и являются основой экономики современного общества.

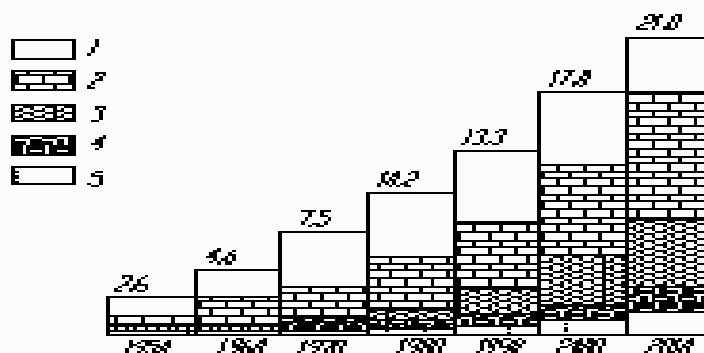


Рис. 16. Производство и потребление энергии в мире, трлн кВт•ч:  
 1 – нефть, 2 – уголь, 3 – природный газ, 4 – ядерная энергетика,  
 5 – виды возобновляемой энергии

Пользуясь ископаемыми источниками энергии, человечество, по существу, расходует энергию Солнца, аккумулированную растительным миром планеты в течение миллиардов лет. Запасы этих источников велики, но не безграничны. Ограниченность ресурсов газа и нефти и значительное повышение их стоимости вызвали стремление к экономии ископаемого топлива и использованию для получения энергии других источников. Возрастающее внимание уделяется нетрадиционным возобновляемым источникам энергии, к которым относятся солнце, ветер, тепло Земли, биомасса, малые реки, моря, океаны и др.

## 2.8. Экологические аспекты

Каковы экологические аспекты химии углерода? Атмосферный  $\text{CO}_2$  влияет на климат всей планеты, так как его молекулы способны поглощать только инфракрасное излучение. Не поглощенная часть излучения проходит через земную атмосферу, нагревает поверхность материков, морей, океанов, и эта нагретая поверхность становится источником инфракрасного (теплого) излучения, которое не может беспрепятственно уходить в космос, так как оно поглощается углекислым газом. Получается, что углекислый газ образует вокруг Земли оболочку, задерживающую теплоту, и создает "парниковый эффект", из-за которого температура приземных слоёв атмосферы и поверхности Земли повышается.

Природный круговорот углерода сбалансирован, а экологический баланс углерода нарушается индустрией, топливной и транспортной энергетикой. Ежегодно выделяемое количество  $\text{CO}_2$  из этих источников достигло 15 % от объёма газового обмена биомассы и атмосферы, а это может стать причиной повышения средней температуры в приземном слое атмосферы. Увеличение содержания  $\text{CO}_2$  и температуры атмосферы грозит неясными пока последствиями глобального характера: таянием льдов Антарктиды, повышением уровня Мирового океана, изменением климата во многих зонах земного шара.

Угарный газ (CO) - самый распространенный загрязнитель атмосферы. Его промышленные источники по своей производительности превышают естественные в 40 – 50 раз. CO - главный компонент смогов, способствующих образованию кислотных дождей; это сильный яд по отношению к гемоглобину. Неполное сгорание жидкого топлива в двигателях и на тепловых электростанциях является основной причиной попадания в атмосферу не только CO, но и канцерогенных веществ (бензпирена), веществ раздражающих дыхательные пути.

Самую большую экологическую опасность среди соединений углерода представляют пестициды при неправильном их применении, так как химически устойчивая угле-

родная основа пестицидов способствует их длительному существованию в агроэкосистемах.

Все олово- и свинецорганические соединения ядовиты. Все растворимые соединения свинца ядовиты, также ядовита и свинцовая пыль, которая образуется при работе с типографским сплавом. Свинец, попадая в организм, нарушает обмен веществ, минеральный обмен кальция (замещает кальций в составе костей) и фосфора, приостанавливает действие витаминов. Это приводит к малокровию, поражению вегетативной нервной системы и к параличу верхних конечностей.

«Без азота нет белков,  
без белков нет протоплазмы,  
без протоплазмы нет жизни»

Дмитрий Николаевич Прянишников (1865-1948)

### III. p-Элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева

#### 1. Общая характеристика

К p-элементам V группы относятся азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi). Для элементов характерно значительное различие в свойствах, которое обусловлено в основном, строением электронных оболочек атомов. Некоторые свойства элементов представлены в табл. 6.

По мере увеличения заряда ядра и радиуса атомов увеличиваются металлические свойства элементов. Азот и фосфор - типичные неметаллы, мышьяк и сурьма в равной мере обладают неметаллическими и металлическими свойствами, у висмута преобладают металлические свойства.

**6 Основные свойства элементов**

Свойства	N	P	As	Sb	Bi
Радиус атома, нм	0,071	0,130	0,148	0,161	0,182
Потенциал ионизации, В	14,54	10,49	9,82	8,64	7,29
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,02	2,00	5,78	6,69	9,80
Температура плавления, °С	-210	44,1 белый	815,0	630,5	271
Электронная структура внешнего слоя	ns <sup>2</sup> np <sup>3</sup>				
Степени окисления в соединениях	-3,+1,+2, +3,+4,+5	-3,+1, +3,+4,+5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5

*Азот* (от греч. *ázōos* — безжизненный, лат. *Nitrogenium*), вместо предыдущих названий («флогистированный», «мефитический» и «испорченный» воздух) предложил в 1787 г. Лавуазье, который в то время в составе группы других французских учёных разрабатывал принципы химической номенклатуры. В то время уже было известно, что азот не поддерживает ни горения, ни дыхания. Это свойство и сочли наиболее важным. Хотя впоследствии выяснилось, что азот, наоборот, крайне необходим для всех живых существ, название сохранилось во французском и русском языках. Существует и иная версия. Слово «азот» придумано не Лавуазье и не его коллегами по номенклатурной комиссии; оно вошло в алхимическую литературу уже в раннем средневековье и употреблялось для обозначения «первичной материи металлов», которую считали «альфой и омегой» всего сущего. Это выражение заимствовано из Апокалипсиса: «Я есмь Альфа и Омега, начало и конец». Слово составлено из начальных и конечных букв алфавитов трёх языков — латинского, греческого и древнееврейского, — считавшихся «священными», поскольку, со-

гласно Евангелиям, надпись на кресте при распятии Христа была сделана на этих языках (*а, альфа, алеф и зет, омега, тав* — АААЗОТН).

**Фосфор.** Существуют данные, что фосфор умели получать еще арабские алхимики в XII в. То, что фосфор — простое вещество, доказал Лавуазье. Вторичное название «фосфор» происходит от греческих слов «фос» — свет и «феро» — несу.

**Мышьяк.** Название мышьяка в русском языке связывают с употреблением его соединений для истребления мышей и крыс. Греческое название *arsenikon* происходит от персидского *زرنیک* (*zarnik*) — «жёлтый аурипигмент». Иногда его производят от греческого «арсен» — сильный, мощный. Внешний вид представлен на рис. 17.



Рис.17. Внешний вид мышьяка

**Сурьма** известна с глубокой древности. В странах Востока она употреблялась примерно за 3000 лет до н. э. В Древнем Египте уже в 19 в. до н. э. порошок сурьмяного блеска (природный  $Sb_2S_3$ ) под названием *mesten* или *stem* применялся для чернения бровей. В Древней Греции он был известен как *stimi* и *stibi*, отсюда латинский *stibium*. Около 12—14 вв. н. э. появилось название *antimonium*. В 1789 г. Лавуазье включил сурьму в список химических элементов под названием *antimoine* (современный английский *antimony*, испанский и итальянский *antimonio*, немецкий *Antimon*). Русская «сурьма» произошло от турецкого *sürme*; им обозначался порошок свинцового блеска  $PbS$ , также служивший для чернения бровей (по другим данным, «сурьма» — от персидского «сурме» — металл).

**Висмут.** Предположительно латинское *Bismuthum* или *bisemutum* происходит от немецкого *weisse Masse*, белая масса.

## 2. Нахождение в природе и получение

Различие в свойствах р-элементов V группы проявляются в их формах существования. **Азот** - основная составляющая атмосферного воздуха (78,2 % об.), неотъемлемая часть живых организмов. Основные минералы, содержащие азот:  $NaNO_3$  и  $KNO_3$  – чилийская и индийская селитры.

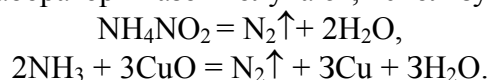
**Фосфор** — один из самых распространённых элементов земной коры, его содержание составляет 0,08—0,09 % её массы. В свободном состоянии не встречается из-за высокой химической активности. Фосфор содержится во всех частях зелёных растений, ещё больше его в плодах и семенах. Содержится в животных тканях, входит в состав белков и других важнейших органических соединений (АТФ). Образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются:  $Ca_3(PO_4)_2$  – фосфорит, апатит. **Апатит** - фосфорсодержащий минерал. Наиболее распространен фторапатит  $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaF_2$ . Мышьяк, сурьма и висмут встречаются в основном в виде сульфидов  $Э_2S_3$ .

*Мышьяк* — рассеянный элемент. Содержание в земной коре  $1,7 \cdot 10^{-4} \%$  по массе. Это вещество может встречаться в самородном состоянии, имеет вид металлически блестящих серых скорлупок или плотных масс, состоящих из маленьких зернышек. Известно около 200 мышьяксодержащих минералов. Минерал, имеющий промышленное значение — арсенопирит (мышьяковый колчедан)  $\text{FeAsS}$  или  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ , также добывают мышьяковистый колчедан — лёллингит ( $\text{FeAs}_2$ ).

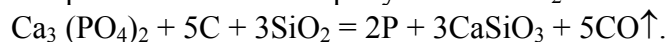
*Сурьма* встречается в среднетемпературных гидротермальных жилах с рудами серебра, кобальта и никеля, также в сульфидных рудах сложного состава.

*Висмут*. Содержание висмута в земной коре  $2 \cdot 10^{-5} \%$  по массе, в морской воде —  $2 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$ . В рудах находится как в форме собственных минералов, так и в виде примеси в некоторых сульфидах и сульфосолях других металлов. В мировой практике около 90 % всего добываемого висмута извлекается попутно при металлургической переработке свинцово-цинковых, медных, оловянных руд и концентратов, содержащих сотые и иногда десятые доли процента висмута. Висмутовые руды, содержащие 1 % и выше висмута, встречаются редко.

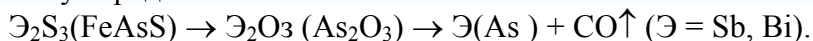
*Способы получения.* В лаборатории азот получают, используя следующие реакции



Промышленный способ заключается в ректификации жидкого воздуха. При этом сначала улетучивается азот, а потом кислород поскольку температуры кипения жидких  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  соответственно равны  $-183 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $-195,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Фосфор получают восстановлением фосфатов коксом в электрических печах в присутствии  $\text{SiO}_2$



Существует множество способов получения мышьяка: сублимацией природного мышьяка, способом термического разложения мышьякового колчедана, восстановлением мышьяковистого ангидрида и др. Металлический мышьяк получается в довольно незначительных количествах, и главная часть мышьяксодержащих руд перерабатывается в белый мышьяк, то есть в триоксид мышьяка — мышьяковистый ангидрид  $\text{As}_2\text{O}_3$ . As, Sb и Bi получают из природных сульфидов по схеме



Кристалл висмута представлен на рис. 18. Радужную окраску кристаллу придает тонкий слой оксида.



Рис. 18. Кристалл висмута

### 3. Физические свойства. Применение

*Азот* - бесцветный газ, без запаха и вкуса, в 100 объемах воды растворяется 1,54 объема азота. Не поддерживает горения и дыхания. Особую значимость азоту придавали еще алхимики, называя его, "началом всех начал". Это элемент жизни. Оптический линейчатый эмиссионный спектр азота представлен на рис. 19.



Рис. 19. Оптический линейчатый эмиссионный спектр азота

В жидком состоянии (температура кипения  $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – бесцветная, подвижная, как вода, жидкость. При контакте с воздухом поглощает из него кислород. При  $-209,86\text{ }^{\circ}\text{C}$  азот переходит в твёрдое состояние в виде снежоподобной массы или больших белоснежных кристаллов.

Азот используется для синтеза аммиака и цианамиды кальция, для насыщения поверхности стальных изделий азотом, для повышения твёрдости, износоустойчивости и коррозионной стойкости (**азотирование**). Азотом заполняют полуваттные лампы, так как он не взаимодействует с металлом нити, что удлиняет срок их службы. Жидкий азот (рис. 20) применяется как хладагент и для криотерапии.



Рис. 20. Слабокипящий жидкий азот в металлическом стакане

Промышленные применения газообразного азота обусловлены его инертными свойствами. Газообразный азот пожаро- и взрывобезопасен, препятствует окислению, гниению. В нефтехимии азот применяется для продувки резервуаров и трубопроводов, проверки работы трубопроводов под давлением, увеличения выработки месторождений. В горнодобывающем деле азот может использоваться для создания в шахтах взрывобезопасной среды, для распирания пластов породы. Если в процессе, традиционно проходящем с использованием воздуха, окисление или гниение являются негативными факторами — азот может успешно заместить воздух. Важной областью применения азота является его использование для дальнейшего синтеза самых разнообразных соединений, содержащих азот, таких, как аммиак, азотные удобрения, взрывчатые вещества, красители и т. п. Большие количества азота используются в коксовом производстве («сухое тушение кокса») при выгрузке кокса из коксовых батарей, а также для «передавливания» топлива в ракетах из баков в насосы или двигатели. В пищевой промышленности азот зарегистрирован в качестве пищевой добавки E941, как газовая среда для упаковки и хранения, хладагент, а жидкий азот применяется при розливе масел и негазированных напитков для создания избыточного давления и инертной среды в мягкой таре. Жидкий азот нередко демонстрируется в кинофильмах в качестве вещества, способного мгновенно заморозить достаточно крупные объекты. Это широко распространённая ошибка. Даже для замораживания цветка необходимо достаточно продолжительное время. Это связано отчасти с весьма низкой теплоёмкостью азота. Один литр жидкого азота нагреваясь до  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и испаряясь образует примерно 700 литров газа. По этой причине жидкий азот хранят в специальных сосудах Дьюара с вакуумной изоляцией открытого типа или криогенных ёмкостях под давлением. На этом же факте основан принцип тушения пожаров жидким азотом. Испаряясь, азот вытесняет кислород, необходимый для горения, и пожар прекращается. Так как азот, в отли-

чие от воды, пены или порошка, просто испаряется и выветривается, азотное пожаротушение — самый эффективный с точки зрения сохранности ценностей механизм тушения пожаров. Заморозка жидким азотом живых существ с возможностью последующей их разморозки проблематична. Проблема заключается в невозможности заморозить (и разморозить) существо достаточно быстро, чтобы неоднородность заморозки не сказалась на его жизненных функциях.

*Фосфор.* Светящийся фосфор, открытый в 1669 г. гамбургским купцом Хенningом Брандом (1630-1710), вызывал страх у людей, не знакомых с сущностью этого явления. Новое вещество получило название, которое в переводе с греческого, означает «несущий свет». Вот как о работе с газообразным фосфором вспоминает академик Семен Исакович Вольфович (1896-1980): «Фосфор получался в электрической печи, установленной в Московском университете на Моховой улице. Так как эти опыты проводились тогда в нашей стране впервые, я не предпринял тех предосторожностей, которые необходимы при работе с газообразным фосфором — ядовитым самовоспламеняющимся и светящимся голубоватым цветом элементом. В течение многих часов работы у электропечи часть выделяющегося газообразного фосфора настолько пропитала мою одежду и даже ботинки, что, когда ночью я шел из университета по тёмным, не освещённым тогда улицам Москвы, моя одежда излучала голубоватое сияние, а из-под ботинок (при трении их о тротуар) высекались искры. За мной каждый раз собиралась толпа, среди которой, несмотря на мои объяснения, немало было лиц, видевших во мне «новоявленного» представителя потустороннего мира. Вскоре среди жителей района Моховой улицы и по всей Москве из уст в уста стали передаваться фантастические рассказы о светящемся монахе...».

Элементарный фосфор в обычных условиях представляет собой несколько устойчивых аллотропических модификаций; вопрос аллотропии фосфора сложен и до конца не решён. Обычно выделяют четыре модификации простого вещества — белую, красную, чёрную и металлический фосфор. Иногда их ещё называют главными аллотропными модификациями, подразумевая при этом, что все остальные являются разновидностью указанных четырёх. В обычных условиях существует только три аллотропических модификации фосфора, а в условиях сверхвысоких давлений — также металлическая форма. Все модификации различаются по цвету, плотности и другим физическим характеристикам; заметна тенденция к резкому убыванию химической активности при переходе от белого к металлическому фосфору и нарастанию металлических свойств.

*Белый фосфор* представляет собой белое вещество (из-за примесей может иметь желтоватый оттенок) с температурой плавления 44,1 °С. По внешнему виду он очень похож на очищенный воск или парафин, легко режется ножом и деформируется от небольших усилий. Отливаемый в инертной атмосфере в виде палочек (слитков), он сохраняется в отсутствие воздуха под слоем очищенной воды или в специальных инертных средах. Химически белый фосфор чрезвычайно активен. Например, белый фосфор медленно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре и светится (бледно-зелёное свечение). Свечение такого рода происходит вследствие химических реакций окисления называемых хемилюминесценцией (иногда ошибочно фосфоресценцией). Белый фосфор не только активен химически, но и весьма ядовит (вызывает поражение костей, костного мозга, некроз челюстей), легко растворим в органических растворителях. Растворимостью белого фосфора в сероуглероде пользуются для промышленной очистки его от примесей. Плотность белого фосфора из всех его модификаций наименьшая и составляет около 1,823 г/см<sup>3</sup>.

*Красный фосфор* (рис. 21) также называемый фиолетовым фосфором, — это более



Рис.21. Внешний вид красного фосфора

термодинамически стабильная модификация элементарного фосфора. Красный фосфор имеет формулу  $(P_4)_n$  и представляет собой полимер со сложной структурой. В зависимости от способа получения и степени дробления красного фосфора, имеет оттенки от пурпурно-красного до фиолетового, а в литом состоянии — тёмно-фиолетовый с медным оттенком металлический блеск. Химическая активность красного фосфора значительно ниже, чем у белого; ему присуща исключительно малая растворимость. Растворить красный фосфор возможно лишь в некоторых расплавленных металлах (свинец и висмут), чем иногда пользуются для получения крупных его кристаллов. На воздухе красный фосфор воспламеняется при высоких температурах (при переходе в белую форму во время возгонки), и у него полностью отсутствует явление хемилюминесценции. Ядовитость его в тысячи раз меньше, чем у белого, поэтому он применяется гораздо шире, например, в производстве спичек. Плотность красного фосфора также выше, и достигает  $2,4 \text{ г/см}^3$  в литом виде. При хранении на воздухе красный фосфор в присутствии влаги постепенно окисляется, образуя гигроскопичный оксид, поглощает воду и отсыревает («отмокает»), образуя вязкую фосфорную кислоту; поэтому его хранят в герметичной таре. При «отмокании» — промывают водой от остатков фосфорных кислот, высушивают и используют по назначению.

*Чёрный фосфор* — это наиболее стабильная термодинамически и химически наименее активная форма элементарного фосфора. Чёрный фосфор представляет собой чёрное вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь и весьма похожее на графит, и с полностью отсутствующей растворимостью в воде или органических растворителях. Поджечь чёрный фосфор можно, только предварительно сильно раскалив в атмосфере чистого кислорода до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Удивительным свойством чёрного фосфора является его способность проводить электрический ток и свойства полупроводника. Температура плавления чёрного фосфора  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  под давлением  $18 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

*Металлический фосфор.* При  $8,3 \cdot 10^{10} \text{ Па}$  чёрный фосфор переходит в новую, ещё более плотную и инертную металлическую фазу с плотностью  $3,56 \text{ г/см}^3$ , а при дальнейшем повышении давления до  $1,25 \cdot 10^{11} \text{ Па}$  — ещё более уплотняется и приобретает кубическую кристаллическую решётку, при этом его плотность возрастает до  $3,83 \text{ г/см}^3$ . Металлический фосфор очень хорошо проводит электрический ток.

*Фосфор* - элемент жизни и мысли. Он входит в состав белков, семян, молока, крови, мозговой и нервной ткани, костей позвоночных животных; в виде кислотных остатков фосфорной кислоты содержится в нуклеиновых кислотах. Основным потребителем красного фосфора является спичечная промышленность. Фосфор входит в состав массы, наносимой на боковые поверхности спичечных коробок. Изобретателем первых фосфорных спичек в 1831 г. был французский студент Шарль Сория.

*Мышьяк.* Внешний вид мышьяка представлен на рис. 22.





Рис. 22. Внешний вид мышьяка

Мышьяк используется для легирования сплавов свинца, идущих на приготовление дроби, так как при отливке дроби башенным способом капли сплава мышьяка со свинцом приобретают строго сферическую форму, и кроме того, прочность и твёрдость свинца возрастают. Мышьяк особой чистоты (99,9999 %) используется для синтеза ряда практически очень ценных и важных полупроводниковых материалов — арсенидов и сложных алмазоподобных полупроводников. Многие из мышьяковых соединений в очень малых дозах применяются в качестве лекарств для борьбы с малокровием и рядом тяжёлых заболеваний, так как оказывают клинически значимое стимулирующее влияние на ряд функций организма, в частности, на кроветворение. Из неорганических соединений мышьяка мышьяковистый ангидрид может применяться в медицине для приготовления пилюль и в зубоврачебной практике в виде пасты как некротизирующее лекарственное средство (тот самый «мышьяк», который закладывают в канал зуба перед удалением нерва и пломбированием). В настоящее время препараты мышьяка применяются в зубоврачебной практике редко из-за токсичности и возможности проведения безболезненной денервации зуба под местной анестезией. Мышьяк - сильный яд для животных и микроорганизмов. Поэтому применение свободного мышьяка ограничено.

*Сурьма.* Обыкновенная сурьма — серебристо-белый с сильным блеском металл. В отличие от большинства других металлов, при застывании расширяется. Она понижает точки плавления и кристаллизации свинца, а сам сплав при отверждении несколько расширяется в объёме. Вместе с оловом и медью сурьма образует металлический сплав - баббит, обладающий антифрикционными свойствами (использование в подшипниках). Также сурьма добавляется к металлам, предназначенным для тонких отливок.

Сурьма всё больше применяется в полупроводниковой промышленности при производстве диодов, инфракрасных детекторов, устройств с эффектом Холла.

Важное значение в ядерной технологии имеют некоторые изотопы сурьмы, и в частности в технологии ядерных вооружений имеет пироантимонат ртути (оксистибат) с соответствующим изотопным составом (послужившее в значительной степени распространению легенд о так называемой «красной ртути»).

*Висмут* (синтетический кристалл висмута представлен на рис. 23) используется в производстве так называемых «автоматных сталей». При концентрации висмута всего 0,003 % эти стали обладают антикоррозионными свойствами. Висмут используют в сплавах на основе алюминия (примерно 0,01 %), эта добавка улучшает пластические свойства металла, резко упрощает его обработку. В производстве полимеров оксид висмута(III) служит катализатором, и его применяют, в частности, при получении акриловых полимеров. Одним из важнейших направлений применения висмута является производство полупроводниковых материалов и в частности теллуридов (термо-э.д.с. теллурида висмута 280 мкВ/К) (рис. 24) и селенидов висмута. Получен высокоэффективный материал на основе



Рис. 23. Синтетический кристалл висмута

висмут-цезий-теллур для производства полупроводниковых холодильников суперпроцессоров.

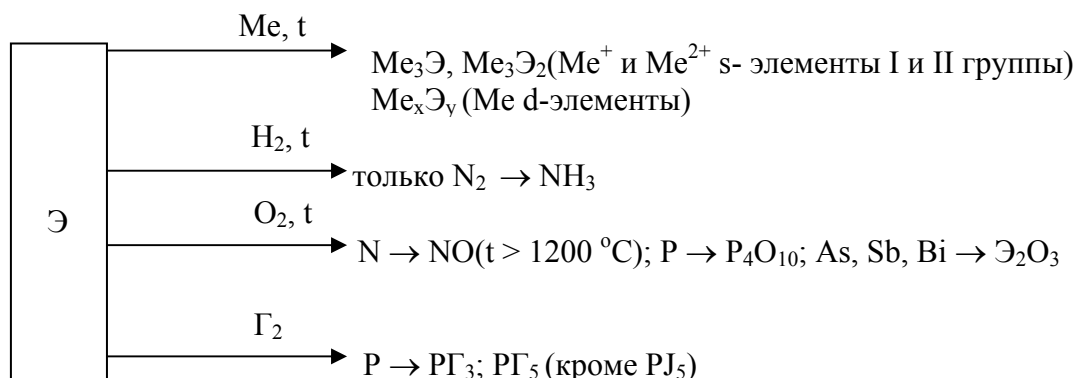


Рис. 24. Монокристалл теллурида висмута

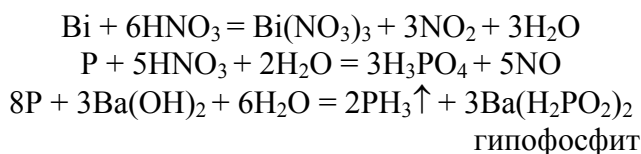
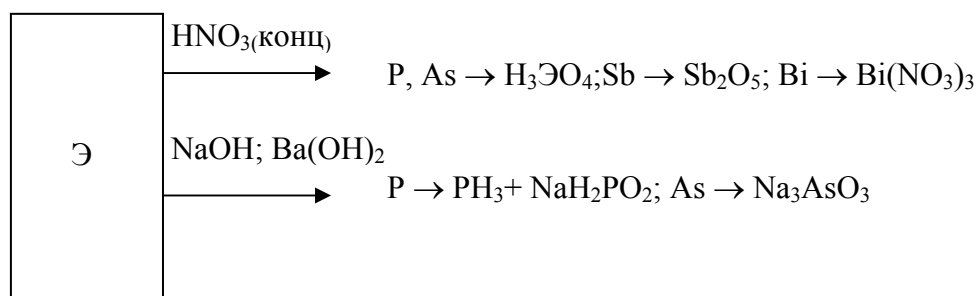
#### 4. Химические свойства

Проявляют окислительные свойства по отношению к восстановителям и восстановительные по отношению к окислителям. Взаимодействие р-элементов V группы с некоторыми простыми и сложными веществами представлено на схемах 3 и 4.

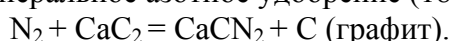
## Взаимодействие элементов с простыми веществами



## Взаимодействие элементов со сложными веществами



Одной из важнейших реакций азота является реакция получения **цианамиды кальция**  $CaCN_2$  - первое минеральное азотное удобрение (1875)



## 5. Важнейшие соединения

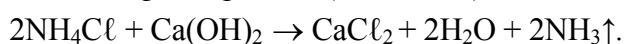
*Гидриды.* Для p-элементов V группы периодической системы Д.И. Менделеева известны соединения состава  $ЭH_3$  (табл. 7).

## 7 Гидриды p-элементов V группы периодической системы Д.И. Менделеева

$NH_3$ аммиак	$PH_3$ фосфин	$AsH_3$ арсин	$SbH_3$ стибин	$BiH_3$ висмутин
<p>рост восстановительной активности и понижение термической устойчивости</p> <p style="text-align: center;">→</p>				

Висмутин разлагается уже при комнатной температуре. Все соединения имеют резкий неприятный запах, токсичны.

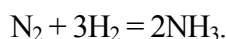
Наибольшее значение имеет аммиак. В лаборатории  $NH_3$  получают по реакции, впервые осуществленной Джозефом Пристли (1733-1804)





**Джозеф Пристли (1733-1804)**

В промышленности аммиак получают синтезом из азота и водорода  $t = 450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
 $P = 30 \text{ МПа}$



В качестве катализатора используется смесь из губчатого железа, оксидов алюминия, калия, кальция. Впервые синтез аммиака был предложен немецким ученым Фрицем Габером (1868-1934) в 1908 г., за что в 1918 г. ему была присуждена Нобелевская премия.



**Фриц Габер (1868-1934)**

Аммиак почти в 2 раза легче воздуха, легко сжижается при обычном давлении и температуре  $-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , затвердевает при  $-77,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Хорошо растворим в воде, коэффициент абсорбции равен 710. Молекула аммиака имеет форму треугольной пирамиды и отличается высокой полярностью, поэтому жидкий аммиак является ионизирующим растворителем. Подобно воде жидкий аммиак способен к диссоциации

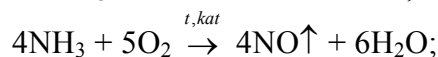
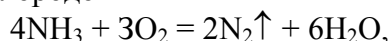


Гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  называют **аммиачной водой** - водный раствор аммиака ( $\omega = 25 \%$ )

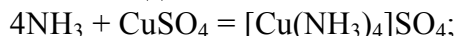


Однако в действительности этого соединения в водных растворах не существует, а имеются связанные водородными связями в нерегулярную трехмерную структуру молекулы аммиака и воды -  $\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Наличие в водном растворе аммиака катионов  $\text{NH}_4^+$  и гидроксид ионов  $\text{OH}^-$  объясняется тем, что  $\text{NH}_3$  прочнее связывает катион  $\text{H}^+$ , чем молекулы воды. Аммиак довольно активен. Для него характерны реакции:

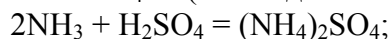
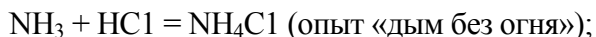
1) взаимодействие с кислородом



2) образование комплексных соединений



3) взаимодействие с кислотами

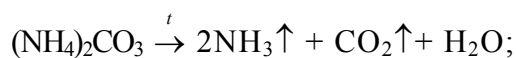


4) взаимодействие с оксидом углерода(IV)



мочевина

Все соли аммония термически неустойчивы. Устойчивость солей аммония тем меньше, чем слабее кислота, образующая соль

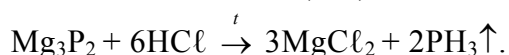
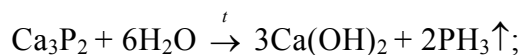


Присутствие любой соли аммония можно обнаружить, нагревая раствор со щёлочью



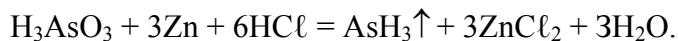
Выделяющийся аммиак можно обнаружить по запаху или посинению лакмусовой бумаги. Аммиак и его соли широко используют в народном хозяйстве. Жидкий аммиак используют в холодильных установках, водные растворы его находят применение в химической промышленности, медицине (нашатырный спирт), сельском хозяйстве (аммиачные удобрения – **азотные удобрения** (неорганические и органические азотсодержащие вещества, которые вносят в почву для повышения урожайности, содержащие азот в форме  $\text{NH}_4^+$ ). Хлорид аммония (нашатырь), используется в гальванических элементах, при крашении и ситцепечатании, лужении и паянии.

$\text{PH}_3$  - фосфин получают разложением фосфидов водой или кислотами



Фосфин бывает жидким и газообразным. Жидкий фосфин самовоспламеняется на воздухе. Явление «могильных огней» объясняется одновременным образованием жидкого и газообразного фосфина.

$\text{AsH}_3$  - арсин - образуется в результате восстановления соединений мышьяка водородом в момент выделения (реакция Отниела Марша (1831-1899)). Эту реакцию используют в криминалистике



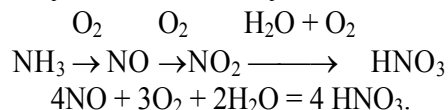
*Оксиды.* Для азота известны оксиды, отвечающие всем степеням окисления от +1 до +5, для P, As, Sb, Bi оксиды со степенями окисления +3 и +5. Все оксиды кроме  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ядовиты;  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  малорастворимы в воде;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  практически нерастворимы в воде.

Оксиды азота ;  $\overset{+2}{\text{NO}}$ ;  $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$  ;  $\overset{+3}{\text{N}_2\text{O}_3}$  ;  $\overset{+4}{\text{NO}_2}$  ;  $\overset{+5}{\text{N}_2\text{O}_5}$  имеют  $\Delta G^\circ_{298} > 0$ , поэтому они при обычной температуре термодинамически неустойчивы.  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$  несолеобразующие оксиды, остальные - солеобразующие.  $\text{N}_2\text{O}_5$  - бесцветное кристаллическое вещество.  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  - газы.  $\text{N}_2\text{O}_3$  - жидкость тёмно-синего цвета.

Только оксид азота(II) получается при непосредственном взаимодействии азота с кислородом, другие оксиды получают косвенным путём. Наибольшее значение имеют оксиды азота(II и IV).

*Азотная кислота. Нитраты.* Азотная кислота - это термодинамически неустойчивое соединение,  $\Delta G^{\circ}_{298}$  для реакции разложения  $\text{HNO}_3$  на  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  составляет -77,6 кДж. В безводном состоянии  $\text{HNO}_3$  - бесцветная жидкость,  $\rho = 1,53 \text{ г/см}^3$ . Очень гигроскопична.

Промышленный способ получения  $\text{HNO}_3$  осуществляется по схеме



Образующаяся кислота является разбавленной ( $\omega = 40\text{-}60 \%$ ). Концентрированную азотную кислоту ( $\omega = 96\text{-}98 \%$ ) получают перегонкой разбавленной кислоты в смеси с концентрированной серной кислотой, которая играет роль водоотнимающего средства.

Азотная кислота относится к сильным кислотам и окислителям, взаимодействует почти со всеми металлами. При этом в зависимости от концентрации кислоты и активности металла она восстанавливается до соединений (схема 5)



Схема 5

#### Взаимодействие азотной кислоты с металлами



Азотная кислота окисляет многие органические вещества, обесцвечивает красители. Нагретые древесные опилки, вата или бумага воспламеняются от действия концентрированной азотной кислоты. Кислоту используют для получения азотных удобрений, пластических масс, искусственного волокна, органических красителей и лаков, лекарственных и взрывчатых веществ. Соли азотной кислоты – нитраты. Хорошо растворимые в воде, при нагревании разлагаются с выделением кислорода. Нитраты аммония, натрия, калия, кальция называются **селитрами**. Селитры применяются в качестве удобрений. Калийная селитра используется для изготовления черного пороха (смесь 75 %  $\text{KNO}_3$ , 15 % С и 10 % S).

Корневая система растений усваивает только ионные формы азота  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Это так называемый минеральный азот. Общая схема минерализации азота такова: гумус и неразложившиеся белки  $\rightarrow$  аминокислоты  $\rightarrow$  аммонификация. По этому поводу академик Д.Н. Прянишников писал: «Усвояемый азот почвы, если не принимать особых мер, увеличивающих его содержание, в настоящее время является на земле, главным ограничивающим фактором жизни».

Процесс окисления аммиака в азотную кислоту через промежуточную стадию образования азотистой кислоты, осуществляемый нитрифицирующими бактериями называется **нитрификацией**. Она играет большую роль в повышении плодородия почв и протекает под действием микроорганизмов почвы по схеме



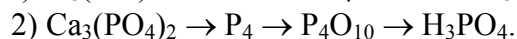
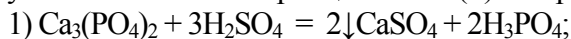
Азот почвы уносится из неё в результате ряда причин, поэтому необходимо возмещение потерь почвенного азота, путем внесения различных азотных удобрений.

Соединения азота чрезвычайно широко используются в химической промышленности, невозможно даже перечислить все области, где они применяются: это индустрия удобрений, взрывчатых веществ, красителей, медикаментов и др. Хотя колоссальные количества азота могут быть получены «из воздуха», из-за прочности молекулы азота  $N_2$  долгое время оставалась нерешённой задача получения соединений, содержащих азот, из воздуха; большая часть соединений азота добывалась из его минералов, таких, как чилийская селитра.

Оксид фосфора(V) - белый гигроскопичный порошок, энергично соединяется с водой, отнимает воду от других соединений. Применяется как осушитель газов и жидкостей. Кислородные соединения фосфора намного прочнее кислородных соединений азота, что объясняется ослаблением неметаллических свойств у фосфора по сравнению с азотом. При растворении оксида фосфора(V) в холодной воде образуется метафосфорная кислота



При других температурах возможно получение ортофосфорной  $H_3PO_4$  или пирофосфорной  $H_4P_2O_7$  кислот. Наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота. В промышленности её получают двумя способами экстракционным (1) и термическим (2) по схемам



*Экстракционная кислота* является сырьем для получения удобрений; ортофосфорная кислота, полученная термическим способом, как более чистая, используется для производства кормовых добавок.

Ортофосфорная кислота - белое кристаллическое вещество с  $t_{пл.} = 42\text{ }^\circ\text{C}$ , с водой смешивается в любом соотношении, не разлагается при нагревании и не проявляет окислительных свойств. Является трехосновной кислотой средней силы ( $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ ). Образует три ряда солей:

- 1) гидрофосфаты -  $Na_2HPO_4$ ,  $CaHPO_4$ ;
- 2) дигидрофосфаты -  $NaH_2PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ;
- 3) ортофосфаты (фосфаты) -  $Na_3PO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ .

Соли ортофосфорной кислоты используются в качестве удобрений, на основе ортофосфорной кислоты созданы фосфорорганические соединения - пестициды.

$As_2O_3$ - белый мышьяк, образует слабые мета- ( $HAsO_2$ ) и орто- ( $H_3AsO_3$ ) мышьяковистые кислоты. Сульфидные соединения мышьяка — аурипигмент и реальгар — используются в живописи в качестве красок и в кожевенной отрасли промышленности в качестве средств для удаления волос с кожи. В пиротехнике реальгар употребляется для получения «греческого», или «индийского», огня, возникающего при горении смеси реальгара с серой и селитрой (ярко-белое пламя).

Сурьма. В виде сплава этот металлоид существенно увеличивает твёрдость и механическую прочность свинца. Область применения включает: батареи, антифрикционные сплавы, типографские сплавы, стрелковое оружие и трассирующие пули, оболочки кабелей, спички, лекарства, противопротозойные средства, пайка — некоторые бессвинцовые припои содержат 5 % Sb, использование в линотипных печатных машинах. Соединения сурьмы в форме оксидов, сульфидов, антимоноата натрия и трихлорида сурьмы, применяются в производстве огнеупорных соединений, керамических эмалей, стекла, красок и керамических изделий.

## 6. Минеральные удобрения

Знаменитый автор «Путешествий Гулливера» Джонатан Свифт 300 лет назад сказал, что тот, кому удастся взрастить два колоса на том месте, где рос один, заслужит вечную благодарность человечества. Последние годы там, где рос

один колос, стало расти 4-5 - во столько раз возросла на земном шаре средняя урожайность зерновых! И 40—50 % прироста сельскохозяйственной продукции получают сегодня за счёт минеральных удобрений.

Строительным материалом для любого живого организма, в том числе и растения, служат определенные питательные вещества. Растение находит эти вещества в почве и поглощает их в растворённом виде. Но вот ведь незадача — чем лучше урожай был в этом году, тем беднее осталась после него земля и тем хуже урожай можно ожидать в будущем. Ежегодно с каждого гектара поля уносится в среднем около 22,2 кг азота, 8,7 кг оксида фосфора(V) и 25,8 кг оксида калия. А от наличия и почве достаточного количества этих веществ зависит не только продуктивность растений, но и их качество: содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле, прочность волокон хлопка и льна. **Минеральные удобрения** - это вещества, содержащие необходимые для растений элементы. Их подразделяют на простые и сложные. **Простые удобрения** содержат один питательный элемент ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). **Сложные удобрения** содержат два и более питательных элемента ( $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{KNO}_3$ ) и т.д. **Смешанные удобрения (тукосмеси)** - это механическая смесь разных удобрений. Получают при смешивании отдельных удобрений, например,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . Минеральные удобрения часто называют туками, а промышленность по производству удобрений туковой. Впервые этот термин был введён в науку немецким учёным Юстусом Либихом (1803-1873). Наибольшее значение имеют азотные, фосфорные и калийные удобрения. Несомненно «три кита» агрохимии - это N, P, K. **Агрохимия** - это наука о питании растений, о применении удобрений и химических средств защиты растений для обеспечения высоких урожаев.

В табл. 8 и 9 приведены основные минеральные удобрения способы их получения и характеристики.

### 8 Получение и некоторые свойства азотных удобрений

Удобрения	Источники и реакции промышленного получения	Содержание азота, %	Реакция почвенного раствора
Аммиак жидкий, $\text{NH}_3$	Химическая фиксация азота $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$	82,5	Щелочная $\text{pH} > 11,5$
Аммиачная вода $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Побочный продукт при коксовании каменных углей	20-22	Щелочная $\text{pH} > 11,5$
Хлорид аммония $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$	25	Слабокислая
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Продукт нейтрализации аммиачной воды, обработанной $\text{H}_2\text{SO}_4$	21	$\text{pH} < 5,0$
Мочевина, карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	P, t $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	46,5	Нейтральная
Аммиачная селитра $\text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	35	$\text{pH} < 5,0$
Натриевая селитра $\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	16	Нейтральная
Кальциевая селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	15	Нейтральная



## 9 Получение и некоторые свойства фосфорных удобрений

Удобрения	Источники и реакции промышленного получения	Содержание фосфора, %	Растворимость и примеси
Фосфоритная мука $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Измельчение фосфоритов	16-35	Плохо растворим, фтор
Простой суперфосфат $2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	14-20	Растворим, фтор, гипс
Двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	до 35	Растворим
Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	до 45	Растворим
Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	30-50 $\text{P}_2\text{O}_5$ , 9-12	Растворим
Нитрофоска $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot \text{KNO}_3$	Смешение $\text{HNO}_3$ , $\text{KCl}$ , фосфатного сырья	10 % $\text{P}_2\text{O}_5$ 11 % $\text{K}_2\text{O}$ 11 % $\text{N}_2$	Растворим, $\text{CaSO}_4$

Минеральные удобрения гораздо лучше усваиваются, если в почве в достаточном количестве находятся микроэлементы – бор, медь, цинк, магний, кобальт, молибден, марганец и др. **Микроэлементы** - химические элементы, которые необходимы растениям, животным, микроорганизмам в очень небольших количествах. Если их не хватает (хоть и мизерных количеств), растения начинают болеть: у них нарушается фотосинтез, дыхание, образование белков, витаминов и углеводов.

При недостатке бора снижается урожайность растений, их сопротивляемость болезням. Цинк способствует образованию в растениях витаминов и поглощению атмосферной углекислоты, повышает их морозоустойчивость, а марганец способствует образованию витамина С. Медь принимает активнейшее участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в живой клетке.

Опытный агрохимик и без всяких приборов почти наверняка скажет, какого элемента не хватает растению. Если нижние листья растений, к примеру, становятся бледно-зелёными, а потом уже все, начиная с верхушки, буреют и опадают, ему наверняка не хватает азота. А вот при недостатке фосфора нижние листья, наоборот, становятся тёмно-зелёными и даже фиолетовыми. При сильном калийном голодании у растений ослабевает стебель. По таким внешним проявлениям можно определить недостаток практически любого жизненно важного элемента: не хватает магния – прежде всего желтеют листья, кальция – верхние побеги становятся белесыми, бора - растения перестают тянуться вверх, верхушка начинает ветвиться и т.д.

## 7. Экологические аспекты

*Азот.* Сам по себе атмосферный азот достаточно инертен, чтобы оказывать непосредственное влияние на организм человека и млекопитающих. Тем не менее, при повышенном давлении он вызывает наркоз, опьянение или удушье (при недостатке кислорода);

при быстром снижении давления азот вызывает кессонную болезнь. Многие соединения азота очень активны и нередко токсичны.

Связанный азот удобрений является главной причиной изменения природного круговорота этого элемента. Вымывание подвижных минеральных форм азота  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  водами может приводить к загрязнению питьевых водоемов и рек. Эти загрязнения и развитие патогенной микрофлоры в источниках питьевой воды являются причиной отравления животных и людей. В результате поступлений больших доз азота, водоемы зарастают растениями и перестают быть источниками питьевой воды. Загрязнение атмосферы оксидами азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  происходит за счет выбросов тепловых электростанций, промышленных предприятий, автотранспорта.  $\text{NO}$  окисляется в воздухе до  $\text{NO}_2$ , который является токсичным. Неуправляемые переносы оксидов азота ветрами заканчиваются выпадением кислотных дождей, содержащих азотную кислоту.

Повышенное внесение азотных удобрений приводит к попаданию нитритов и нитратов в пищу человека. Нитрат-ионы в организме человека превращаются в нитрит-ионы, которые вызывают заболевание метгемоглобинемией (гемоглобин взаимодействует с  $\text{NO}_2^-$  и теряет способность переносить кислород). В кишечнике нитриты превращаются в нитрозамины - сильные канцерогенные вещества.

*Фосфор* циркулирует в экосистемах в виде  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионов. Превращения фосфора не затрагивают атмосферу и не образуют ядовитых фосфорсодержащих соединений. Важным экологическим аспектом применения фосфорных удобрений является, внесение вместе с ними следов токсичных элементов: кадмия, свинца, цинка, а также мышьяка и фтора. Фосфориты, вымытые из почвы, собираются в водоёмах и оседают, увлекая с собой тяжёлые металлы и  $\text{F}^-$ -ионы. В результате невозможно использовать водоёмы как источники питьевой воды.

*Мышьяк* и все его соединения *ядовиты*. При остром отравлении мышьяком наблюдаются рвота, боли в животе, понос, угнетение центральной нервной системы. Сходство симптомов отравления мышьяком с симптомами холеры длительное время позволяло успешно использовать соединения мышьяка (чаще всего, триоксид мышьяка) в качестве смертельного яда. Во Франции порошок триоксида мышьяка за высокую «эффективность» получил обиходное название «наследственный порошок» (фр. *poudre de succession*). В 1832 г. появилась надёжная качественная реакция на мышьяк — проба Марша, значительно повысившая эффективность раскрытия отравлений. ПДК в воздухе для мышьяка  $0,5 \text{ мг/м}^3$ . Работают с мышьяком в герметичных боксах, используя защитную спецодежду. Из-за высокой токсичности соединения мышьяка использовались Германией как отравляющие вещества в Первую мировую войну. Существует предположение, что соединениями мышьяка был отравлен Наполеон на острове Святой Елены. На территориях, где в почве и воде избыток мышьяка, он накапливается в щитовидной железе у людей и вызывает эндемический зоб. Мышьяк в малых дозах канцерогенен, его использование в качестве лекарства, «улучшающего кровь» (так называемый «белый мышьяк», например «Таблетки Бло с мышьяком», и др.) продолжалось до середины 1950 г.г., и внесло свой весомый вклад в развитие онкологических заболеваний. Считалось, что «микродозы мышьяка, вводимые с осторожностью в растущий организм, способствуют росту костей человека и животных в длину и толщину, в отдельных случаях рост костей может быть вызван микродозами мышьяка в период окончания роста», а также, что «при длительном потреблении небольших доз мышьяка у организма вырабатывается иммунитет. Этот факт установлен как для людей, так и для животных. Известны случаи, когда привычные потребители мышьяка принимали сразу дозы, в несколько раз превышающие смертельную, и оставались здоровыми. Опыты на животных показали своеобразие этой привычки. Оказалось, что животное, привыкшее к мышьяку при его употреблении, быстро погибает, если значительно меньшая доза вводится в кровь или под кожу». Однако такое «привыкание» носит очень ограниченный характер, в отношении так называемой «острой токсич-

ности», и не защищает от новообразований. Тем не менее, в настоящее время исследуется влияние микродоз мышьяксо­держащих препаратов в качестве противоракового средства.

*Сурьма и висмут* - токсичные элементы. Эти элементы загрязняют окружающую среду, так как предприятия цветной металлургии не полностью улавливают пыль, возникающую на стадии обжига сульфидных руд. Попадая в почвы с аэрозолями и удобрениями, Sb и Bi усваиваются растениями в количествах, превышающих их очень малые естественные содержания.

#### IV. Элементы подгруппы кислорода

##### 1. Общая характеристика

p-Элементы VI группы: O, S, Se, Te и радиоактивный Po не рассматриваются. Основные свойства этих элементов представлены в табл. 10. Эти элементы проявляют как отрицательную, так и положительную степени окисления. В соединениях с металлами и водородом степень окисления -2, в соединениях с неметаллами – +4, +6. Исключение составляет кислород. По величине электроотрицательности он уступает только фтору, поэтому в соединении с этим элементом (OF<sub>2</sub>) степень окисления кислорода – +2. С увеличением порядкового номера наблюдается закономерное увеличение металлических и ослабление неметаллических свойств.

10 Основные характеристики элементов

Свойства	O	S	Se	Te
Радиус атома, нм	0,073	0,102	0,116	0,136
Потенциал ионизации, В	13,50	12,44	12,48	12,01
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,13 жидкий	2,07 ромбическая	4,79	6,25
Температура плавления, °С	-218,8	445	685	990
Электронная структура внешнего слоя	ns <sup>2</sup> np <sup>4</sup>			
Степени окисления в соединениях	-1, -2, +2	-2, +4, +6	-2,+4, +6	-2, +4, +6

*Кислород* — обозначается символом O (лат. *Oxygenium*). Слово кислород (именовался в начале XIX века ещё «кислотвором») своим появлением в русском языке обязано М.В. Кислород — химически активный неметалл, является самым лёгким элементом из группы халькогенов.

*Сера*. Происхождение латинского *sulfur* неизвестно. Русское название элемента обычно производят от санскритского «сира» — светло-жёлтый (рис. 25).



Рис. 25. Кристаллы самородной серы

*Селен* (рис. 26). Название происходит от греч. *σελήνη* — Луна. Элемент назван так в связи с тем, что в природе он является спутником химически сходного с ним теллура (названного в честь Земли).



Рис. 26. Монокристаллический селен (99,9999 %)

Твёрдый селен имеет несколько аллотропных модификаций. Наиболее устойчивой модификацией является серый селен. В природе существует 6 изотопов селена ( $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{80}\text{Se}$  и  $^{82}\text{Se}$ ), из них пять, насколько это известно, стабильны, а один ( $^{82}\text{Se}$ ) испытывает двойной бета-распад с периодом полураспада  $9,7 \cdot 10^{19}$  лет. Кроме того, искусственно созданы ещё 24 радиоактивных изотопа (а также 9 метастабильных возбуждённых состояний) в диапазоне массовых чисел от 65 до 94.

*Теллур* (рис. 27) от латинского *tellus*, родительный падеж *telluris*, Земля. Содержа-



Рис. 27. Внешний вид теллура

ние в земной коре  $1 \cdot 10^{-6}$  % по массе. Теллур — хрупкое серебристо-белое вещество с металлическим блеском. В тонких слоях на просвет красно-коричневый, в парах — золотисто-жёлтый. Впервые был найден в 1782 г. в золотоносных рудах Трансильвании на территории Австро-Венгрии.

## 2. Кислород и озон. Получение и свойства

Жизнь на Земле невозможна без свободного кислорода и его соединений. Кислород — самый распространенный на Земле элемент, на его долю (в составе различных соединений, главным образом силикатов), приходится около 47,4 % массы твёрдой земной коры. Морские и пресные воды содержат огромное количество связанного кислорода — 88,8 % (по массе), в атмосфере содержание свободного кислорода составляет 20,95 % (по объёму) в воздухе массовая доля кислорода составляет 23,12 % . В свободном состоянии кислород входит в состав более 1500 соединений земной коры и всех веществ, из которых построены организмы растений и животных. По числу атомов в живых клетках он составляет около 25 %, по массовой доле - около 65 %. Известны две аллотропные модификации кислорода, обе при обычных условиях газообразны:  $\text{O}_2$  - кислород,  $\text{O}_3$  — **озон**.

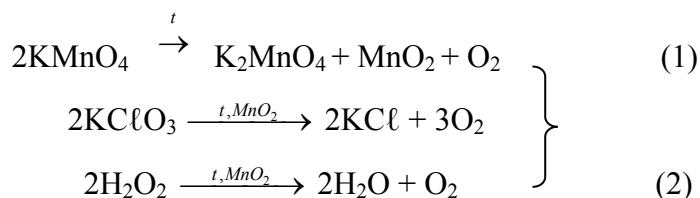
*Кислород* был впервые получен в чистом виде Карлом Шееле (1742-1786) в 1772 г., а затем в 1774 г. Пристли, который выделил его из оксида ртути(II).



## Карл Шееле (1742-1786)

Однако Пристли не знал, что полученный им газ входит в состав воздуха. Только спустя несколько лет Лавуазье, подробно изучивший свойства этого газа, установил, что он является составной частью воздуха.

В настоящее время кислород в промышленности получают ректификацией жидкого воздуха (сначала улетучивается азот) или электролизом воды. Лабораторные способы основаны на реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления солей кислородосодержащих кислот (1) и диспропорционирования пероксида водорода (2)



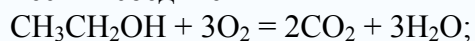
Характерной особенностью многих реакций с кислородом является выделение теплоты и света. Эти реакции называются **горением** - быстро протекающие химические превращения (реакция с кислородом), сопровождающиеся выделением теплоты и света. Кислород играет исключительно важную роль в природе. При участии кислорода осуществляется один из важнейших жизненных процессов - дыхание. Важное значение имеет другой процесс, в котором участвует кислород - тление и гниение погибших животных и растений; при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном результате в  $\text{CO}_2$ , воду и азот), а последние вновь поступают в общий круговорот веществ в природе. Кислород - бесцветный газ, не имеющий запаха, немного тяжелее воздуха, в небольших количествах растворяется в воде (коэффициент абсорбции при  $20^\circ\text{C}$  равен 3,1). При температуре  $-183^\circ\text{C}$  и давлении 101,325 кПа кислород переходит в жидкое состояние. Жидкий кислород имеет голубой цвет и втягивается в магнитное поле.

Кислород используется в химической промышленности для получения  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пероксидов металлов, в органическом синтезе, в чёрной металлургии для выплавки чугуна и стали, для резки и сварки металлов. Жидкий кислород применяется для изготовления взрывчатых веществ. Широкое применение кислород нашёл в медицине. Как врач Антон Павлович Чехов (1860-1904) шутливо писал по этому поводу: «Кислород - химиками выдуманный дух, говорят без него жить невозможно. Ерунда! Без денег жить невозможно!!!».

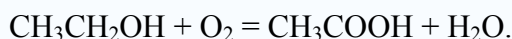
Кислород является сильным окислителем, взаимодействует, практически, со всеми элементами, образуя оксиды, в которых проявляет степень окисления (-2). Как правило, реакция окисления протекает с выделением тепла и ускоряется при повышении температуры. Кислород окисляет:

- соединения, которые содержат элементы с промежуточной степенью окисления
- $$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2;$$

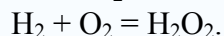
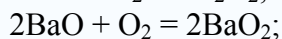
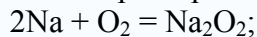
- большинство органических соединений



при определенных условиях можно провести «нежное» окисление органического соединения



Кислород не окисляет золото и платину, галогены и инертные газы. С металлами и водородом образует пероксиды, в которых кислород проявляет степень окисления (-1)

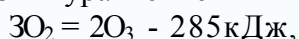


Фториды кислорода  $\text{OF}_2$ , степень окисления кислорода +2, получают пропуская фтор через раствор щёлочи



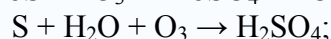
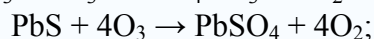
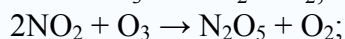
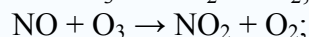
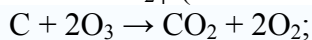
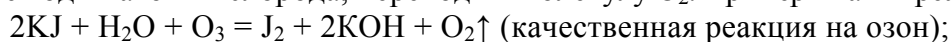
*Озон* голубой газ, с характерным резким запахом, очень токсичен, температура кипения  $-112^\circ\text{C}$ , температура плавления  $-193^\circ\text{C}$ . Озón (от др.-греч. ὄζω — пахну). При сжижении превращается в жидкость цвета индиго. В твёрдом виде представляет собой тёмно-синие, практически чёрные кристаллы. Растворяется в воде лучше чем  $\text{O}_2$ . В газообразном состоянии озон диамагнитен, в жидком — слабопарамагнитен. Запах — резкий, специфический «металлический» (по Менделееву — «запах раков»). Основная масса озона сосредоточена в нижней части стратосферы на высоте 18-35 км, она защищает атмосферу от губительного ультрафиолетового излучения солнца. При пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, причиной которого является образование нового вещества — озона. Его можно получить из совершенно чистого сухого кислорода; отсюда следует, что он состоит только из кислорода и представляет собой его аллотропное видоизменение. Молекулярная масса озона равна 48 г/моль. Атомная же масса кислорода равна 16 г/моль; следовательно, молекула озона состоит из трёх атомов кислорода.

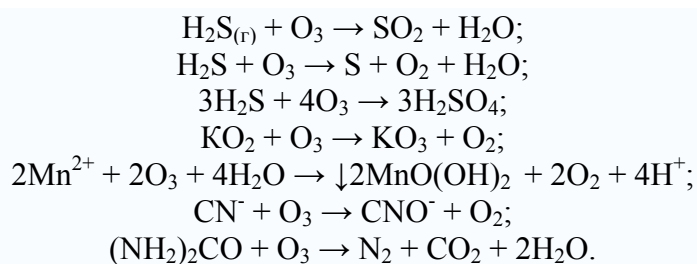
Для получения озона пользуются действием тихих электрических разрядов на кислород. Приборы, служащие для этой цели, называются *озонаторами*. Образование озона из кислорода можно выразить уравнением



из которого следует, что стандартная энтальпия образования озона положительна и равна 142,5 кДж/моль. Кроме того, как показывают коэффициенты уравнения, в ходе этой реакции из трех молекул газа получаются две молекулы, то есть энтропия системы уменьшается. В итоге, стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемой реакции также положительно (163 кДж/моль). Таким образом, реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно протекать не может: для её осуществления необходима затрата энергии. Обратная же реакция — распад озона — протекает самопроизвольно, так как в ходе этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается. Иначе говоря, озон — неустойчивое вещество.

Озон один из сильнейших окислителей. Он окисляет большинство неметаллов и все металлы за исключением золота и платиновых металлов. Низшие оксиды он окисляет до высших, сульфиды металлов до их сульфатов. В ходе большинства этих реакций молекула озона теряет один атом кислорода, переходя в молекулу  $\text{O}_2$ . Примеры таких реакций





Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную растворами KI и крахмала, то она тотчас же синееет. Этой реакцией пользуются для открытия озона. Как сильный окислитель озон убивает бактерии и потому применяется для обеззараживания воды и для дезинфекции воздуха. Озон ядовит. Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное  $10^{-5}$  %. При этой концентрации хорошо ощущается его запах. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно составляет  $10^{-7}$  —  $10^{-6}$  %; он образуется в атмосфере при электрических разрядах

### 3. Халькогены (триада сера – селен - теллур) («халькоген»- «рудобразующий»).

#### 3.1. Нахождение в природе, получение, применение

*Сера* (англ. Sulfur, франц. Sufre, нем. Schwefel) в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с самых древнейших времён, это один из двух известных еще в древности неметаллов. Месторождения самородной серы в Италии описаны Плинием Старшим. По свидетельству Гомера, известна она была и древним грекам, которые с целью дезинфекции окуривали помещения горячей серой. С удушающим действием сернистого газа (например, в районах вулканической активности) человечество столкнулось еще в доисторические времена. В кратерах и расщелинах вулканов встречаются также красивые кристаллы самородной серы, так называемый «серный цвет». Горючесть серы, специфический запах продуктов сгорания и сравнительная доступность привели к тому, что в дохристианских религиозных культах она довольно широко использовалась в составе священных курений. Сера считалась произведением сверхчеловеческих существ из мира духов или подземных богов. Очень давно, сера стала применяться в составе различных горючих смесей для военных целей. Вероятно, что именно это применение серы позволило постепенно раскрыть её пиротехнические возможности и в дальнейшем применить их на практике. Уже у Гомера описаны «сернистые испарения», смертельное действие выделений горячей серы. Во всяком случае, не лишено основания мнение, что грозный «греческий огонь», изобретение которого в Византии относят к V в. н.э., состоял из смеси серы и угля с окислителем (селитрой). Любопытно, что чёрный или дымный порох, который несколько веков спустя был изобретен в Китае, а затем и в Европе, имел тот же состав. Горючесть серы, лёгкость, с которой она соединяется с металлами с образованием сульфидов (например, на поверхности кусков металла), объясняет то, что её считали «принципом горючести» и обязательной составной частью металлических руд. Пресвитер Теофил (XI в.) описывает способ окислительного обжига сульфидной медной руды, известный, вероятно, еще в древнем Египте. В период арабской алхимии возникла ртутно-серная теория состава металлов, согласно которой сера почиталась обязательной составной частью (отцом) всех металлов. В дальнейшем она стала одним из трех принципов алхимиков, а позднее «принцип горючести» явился основой теории флогистона. Элементарную природу серы установил Лавуазье в своих опытах по сжиганию. С введением пороха в Европе началось развитие добычи природной серы, а также разработка способа получения её из пиритов; последний был распространён в древней Руси. Впервые в литературе он описан у Агриколы. Таким образом, точно происхождение серы не установлено, но как сказано выше этот элемент использовался до Рождества Христова. Важнейшие природные соединения серы:  $\text{FeS}_2$  — железный колчедан или пирит,  $\text{ZnS}$  —

цинковая обманка, PbS — свинцовый блеск, HgS — киноварь, гипс —  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , мирабилит —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , горькая соль —  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Содержится в нефти и природном угле. Сера — шестой элемент по содержанию в природных водах, нефти и природном угле. Сера — шестой элемент по содержанию в природных водах, встречается в основном в виде сульфат-иона и обуславливает «постоянную» жёсткость пресной воды. Жизненно важный элемент для высших организмов, составная часть многих белков, концентрируется в волосах.

*Селен и теллур* находятся в качестве примесей в сульфидных рудах и самородной сере.

*Получение.* Основной способ получения серы - выплавка самородной серы, с последующей очисткой путём плавления и перегонки непосредственно в местах её залегания под землей. Серные руды добывают разными способами — в зависимости от условий залегания. Залежам серы почти всегда сопутствуют скопления ядовитых газов — соединений серы. К тому же нельзя забывать о возможности её самовозгорания. Известно несколько методов получения серы из серных руд: пароводяные, фильтрационные, термические, центрифугальные и экстракционные. Также сера в больших количествах содержится в природном газе в газообразном состоянии (в виде сероводорода, сернистого ангидрида). При добыче она оседает на стенках труб и оборудования, выводя их из строя. Поэтому её удаляют из газа как можно быстрее после добычи. Полученная химически чистая мелкодисперсная сера является идеальным сырьём для химической и резиновой промышленности. Крупнейшее месторождение самородной серы вулканического происхождения находится на острове Итуруп (Россия), запасы серы там достаточны для строительства предприятия мощностью 200 тыс. тонн гранулированной серы в год.

Значительные количества селена получают из шлама медно-электролитных производств, в котором селен присутствует в виде селенида серебра. Применяют несколько способов получения: окислительный обжиг с возгонкой  $\text{SeO}_2$ ; нагревание шлама с концентрированной серной кислотой, окисление соединений селена до  $\text{SeO}_2$  с его последующей возгонкой; окислительное спекание с содой, конверсия полученной смеси соединений селена до соединений Se(IV) и их восстановление до элементарного селена действием  $\text{SO}_2$ .

Известно около 100 минералов теллура. Важный источник теллура — медные и свинцовые руды.

Селен и теллур получают из отходов производства серной кислоты и анодного шлама, образующегося при электролитической очистке цветных металлов по схеме



*Применение.* Серу используют в производстве серной кислоты, для **вулканизации** (процесс превращения сырого каучука в резину нагреванием с серой) каучука, для производства **эбонита** – каучук с большим содержанием серы (30 %), тёмно-бурого или чёрного цвета, который используется как электроизоляционный и кислотостойкий материал, как инсектицид в сельском хозяйстве, в органическом синтезе, в медицине, для производства спичек.

*Селен* находит применение для изготовления фотоэлементов и выпрямителей, оптических и сигнальных приборов, в стекольной промышленности. На свету селеновый фотоэлемент сам начинает вырабатывать электрическую энергию. Значит, селен можно применять в устройствах для прямого превращения световой энергии в электрическую, например, в космической технике. Одним из важнейших направлений его технологии, добычи, и потребления являются полупроводниковые свойства, как самого селена, так и его многочисленных соединений (селенидов), их сплавов с другими элементами, в которых селен стал играть ключевую роль. В современной технологии полупроводников применяются селениды многих элементов, например селениды олова, свинца, висмута, сурьмы, селени-



ды лантаноидов. Особенно важны свойства фотоэлектрические и термоэлектрические как самого селена, так и селенидов. Стабильный изотоп  $^{74}\text{Se}$  позволил на своей основе создать плазменный лазер с колоссальным усилением в ультрафиолетовой области (около миллиарда раз). Радиоактивный изотоп  $^{75}\text{Se}$  используется в качестве мощного источника гамма-излучения для дефектоскопии. В медицине, а также в сельском хозяйстве используют микродобавки селена к лекарственным средствам, витаминным препаратам, биологически активным добавкам (БАД), и т. п.

Теллур применяется как добавка к различным сплавам, улучшающая их механические свойства, в производстве сплавов свинца с повышенной пластичностью и прочностью (применяемых, например, при производстве кабелей). При введении 0,05 % теллура потери свинца на растворение под воздействием серной кислоты снижаются в 10 раз, и это используется при производстве свинцовых аккумуляторов.

Также велика его роль в производстве полупроводниковых материалов и, в частности, теллуридов свинца, висмута, сурьмы, цезия. Очень важное значение в ближайшие годы приобретёт производство теллуридов лантаноидов, их сплавов и сплавов с селенидами металлов для производства термоэлектродвигателей с весьма высоким (до 72—78 %) КПД. Лучшим материалом на основе теллура для производства полупроводниковых холодильников в последние годы явился сплав теллура, висмута и цезия, который позволил получить рекордное охлаждение до  $-237\text{ }^\circ\text{C}$ . В то же время, как термоэлектрический материал, перспективен сплав теллур-селен (70 % селена), который имеет коэффициент термо-ЭДС около 1200 мкВ/К. Совершенно исключительное значение также получили сплавы КРТ (кадмий-ртуть-теллур), которые обладают фантастическими характеристиками для обнаружения излучения от стартов ракет и наблюдения за противником из космоса через атмосферные окна (не имеет значение облачность). КРТ является одним из наиболее дорогих материалов в современной электронной промышленности.

Ограниченное применение теллур находит для производства ламп. Такие лампы с парами теллура имеют спектр, очень близкий к солнечному. Сплав теллура применяется в перезаписываемых компакт-дисках для создания деформируемого отражающего слоя.

### 3.2. Физические и химические свойства

Определение молекулярной массы серы по понижению температуры замерзания её растворов в бензоле (криоскопическим методом) приводит к заключению, что молекулы серы состоят из восьми атомов ( $\text{S}_8$ ). Из таких же молекул  $\text{S}_8$ , имеющих кольцевое строение, построены кристаллы ромбической и моноклинной серы. Таким образом, различие в свойствах кристаллических модификаций серы обусловлено не различным числом атомов в молекулах (как, например, в молекулах кислорода и озона), а неодинаковой структурой кристаллов (аллотропия форм) (рис. 28).

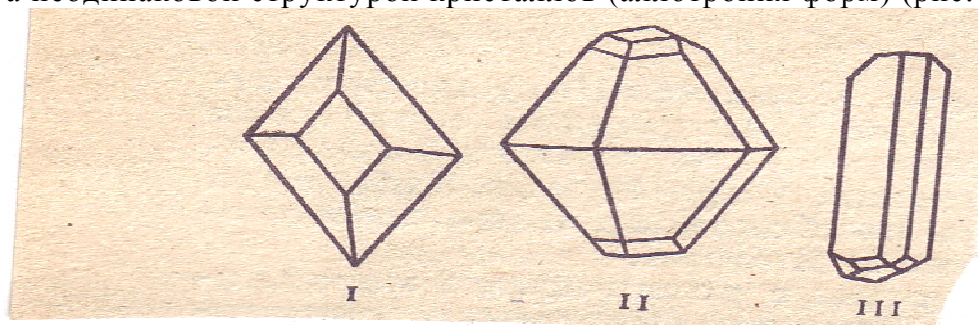


Рис. 28. Аллотропные формы серы:

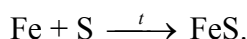
I, II - кристаллы ромбической серы; III - кристаллы моноклинной серы

Сера существенно отличается от кислорода способностью образовывать устойчивые цепочки и циклы из её атомов серы. Наиболее стабильны циклические молекулы  $\text{S}_8$ ,

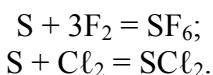
имеющие форму короны, образующие ромбическую и моноклинную серу. Это кристаллическая сера — хрупкое вещество жёлтого цвета. Интересны изменения, которые претерпевает сера, если медленно нагревать её до кипения. При 112,8 °С она плавится, превращаясь в жёлтую легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании жидкость темнеет, приобретая красновато-бурый цвет, и при температуре около 250 °С становится настолько вязкой, что не выливается из опрокинутого сосуда. Выше 300 °С жидкая сера снова становится подвижной, но цвет её остается таким же тёмным. Наконец, при 444,6 °С сера закипает, образуя оранжево-жёлтые пары. При охлаждении те же явления повторяются в обратном порядке. Описанные изменения имеют следующее объяснение. При температурах, превышающих 150—160 °С, кольцевые молекулы серы S<sub>8</sub> начинают разрываться. Образующиеся цепочки атомов соединяются друг с другом — получаются длинные цепи, вследствие чего вязкость расплава сильно увеличивается. Дальнейшее нагревание приводит к разрыву этих цепей, и вязкость серы вновь снижается. В парах серы с увеличением температуры число атомов в молекуле постепенно уменьшается: S<sub>8</sub> → S<sub>6</sub> → S<sub>4</sub> → S<sub>2</sub> → S. При 800—1400 °С пары серы состоят главным образом из молекул S<sub>2</sub>, при 1700 °С — из атомов. Кроме того, возможны молекулы с замкнутыми (S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>) цепями и открытыми цепями. Такой состав имеет пластическая сера, вещество коричневого цвета. Формулу пластической серы чаще всего записывают просто S, так как она, хотя и имеет молекулярную структуру, является смесью простых веществ с разными молекулами. В воде сера нерастворима, некоторые её модификации растворяются в органических растворителях, например, сероуглероде.

Сера — типичный неметалл. Со многими металлами, например с медью, железом, цинком, сера соединяется непосредственно с выделением большого количества теплоты. Она соединяется также почти со всеми неметаллами, но далеко не так легко и энергично, как с металлами.

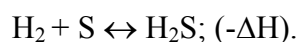
В отличие от кислорода сера может восстанавливаться и окисляться. Она активно взаимодействует с водородом при умеренном нагревании и с металлами при сплавлении



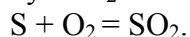
Довольно легко окисляется кислородом и галогенами. При комнатной температуре сера реагирует со фтором и хлором, проявляя восстановительные свойства



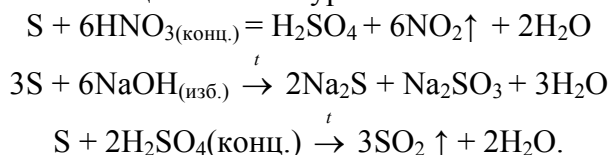
С водородом сера в обычных условиях не реагирует. Лишь при нагревании имеет место обратимая реакция



Она горит в атмосфере кислорода образуя SO<sub>2</sub>



Сера реагирует со сложными веществами по уравнениям




При нагревании сера реагирует с углеродом, кремнием и фосфором.

По химическим свойствам селен и теллур в общем похожи на серу. Из металлоидов они наиболее энергично взаимодействуют с фтором и хлором, а с кислородом лишь после предварительного нагревания. С газообразным водородом частично реагирует при повышенных температурах только селен, тогда как теллур с ним непосредственно не реагирует. Со многими металлами Se и Te дают при нагревании аналогичные сульфидам селениды и теллуриды (например, K<sub>2</sub>Se, K<sub>2</sub>Te).

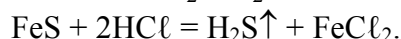
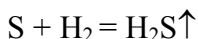
### 3.3. Важнейшие соединения

*Гидриды.* Основные свойства гидридов представлены в табл. 11.

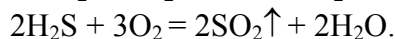
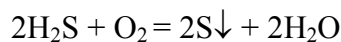
**11 Основные свойства гидридов**

H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Сероводород	селеноводород	теллуридоводород
Газ	газ	газ
увеличение растворимости в воде, рост восстановительной активности, усиление кислотных свойств и неприятного запаха, ядовитости <div style="text-align: center;">  </div>		

Соединения H<sub>2</sub>Э - ядовитые с неприятным запахом газы. Сероводород получают синтезом из простых веществ и вытеснением кислотами из сульфидов

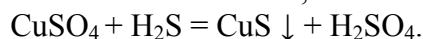
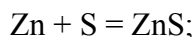


**Сероводород (H<sub>2</sub>S)** - имеет запах тухлых яиц. Содержание 0,1 % его в воздухе вызывает тяжёлое отравление. Сероводород растворим в воде (коэффициент растворимости 2,4). Водный раствор является слабой двухосновной сероводородной кислотой (K<sub>1</sub> = 0,87·10<sup>-7</sup>). Сероводород являясь сильным восстановителем, легко окисляется кислородом воздуха



*Сульфиды, полисульфиды.* Среди соединений элементов с металлами наибольшее практическое значение имеют соединения металлов с серой. Известны два ряда соединений серы с металлами – сульфиды и полисульфиды.

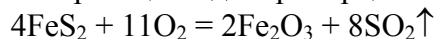
Все сульфиды, кроме сульфидов щелочных, щёлочноземельных металлов и аммония нерастворимы в воде. Сульфиды тяжёлых металлов окрашены в различные цвета, например, CuS, PbS, Ag<sub>2</sub>S – чёрные, ZnS – белый, MnS – телесный, CdS, SnS – жёлтые, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – оранжевый. Различная окраска сульфидов используется в аналитической химии для обнаружения катионов в растворе. Получают сульфиды из простых веществ, а также обменными реакциями



Все сульфиды – восстановители. Продуктами окисления в зависимости от условий являются S, SO<sub>2</sub>, сульфаты

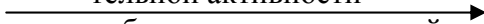



Полисульфиды способны к реакциям диспропорционирования

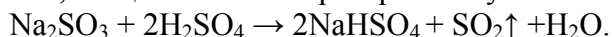


*Оксиды.* Для S, Se, Te характерны оксиды со степенью окисления +4 (ЭO<sub>2</sub>) и +6 (ЭO<sub>3</sub>) (табл. 12).

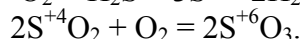
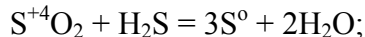
**12 Основные свойства оксидов**

SO <sub>2</sub>	SeO <sub>2</sub>	TeO <sub>2</sub>
газ	твёрдые вещества	
уменьшение растворимости в воде и рост восстановительной активности <div style="text-align: center;">  </div>		
<div style="text-align: center;">  </div>		

Практическое значение имеет оксид серы(IV) – SO<sub>2</sub> – сернистый газ, обладает острым и удушливым запахом, бесцветен. В лаборатории получают по реакции



SO<sub>2</sub> химически очень активен. Он проявляет свойства и окислителя, и восстановителя, что объясняется промежуточной степенью окисления серы (+4)

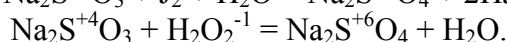


Оксид серы(IV) хорошо растворим в воде, при этом образуется слабая сернистая кислота – H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (K<sub>1</sub>=1,3·10<sup>-2</sup>). Сернистый газ используется в качестве пестицида широкого диапазона, дезинфицирующего и отбеливающего средства, консерванта.

SeO<sub>2</sub> и TeO<sub>2</sub> – сильные окислители



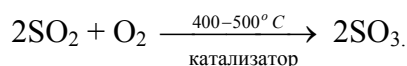
*Сернистая кислота* образует два ряда солей – сульфиты (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и гидросульфиты (NaHSO<sub>3</sub>). Растворимые в воде сульфиты и гидросульфиты щелочных металлов и аммония являются сильными восстановителями



NaHSO<sub>3</sub> используется как консервант кормов, ягод, овощей.

*Оксиды ЭО<sub>3</sub>* имеют кислотный характер и являются сильными окислителями.

Практическое значение имеет оксид серы(VI) – SO<sub>3</sub> – **серный ангидрид**, который получают окислением оксида серы(IV)



*Серная кислота и её соли.* Безводная серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость (ρ=1,84 г/см<sup>3</sup>) с температурой плавления +16 °С, структурная формула и пространственная конфигурация представлена на рис. 29.

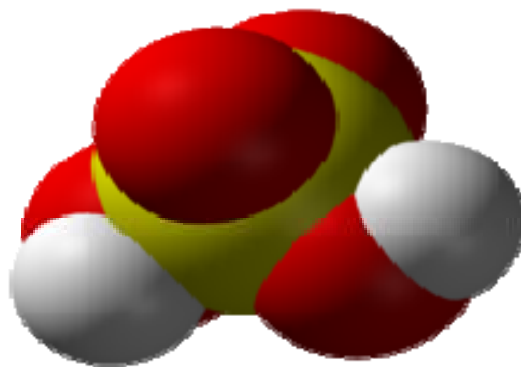
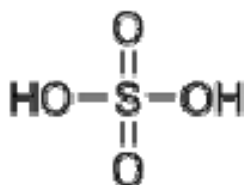
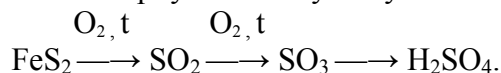
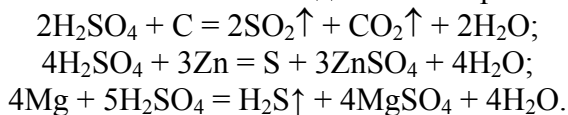


Рис. 29. Структурная формула и пространственная конфигурация серной кислоты

Концентрированная серная кислота, содержащая избыток  $\text{SO}_3$  – **олеум** ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ ). В промышленности серную кислоту получают по схеме



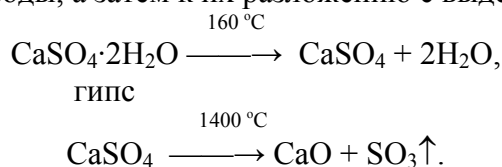
В 1749 г. химик-технолог Джон Робек начал производство  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в свинцовых камерах. Прежде при получении  $\text{H}_2\text{SO}_4$  использовали стеклянную посуду. При концентрации более 92 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не взаимодействует с железом, поэтому она транспортируется в стальных цистернах. Концентрированная серная кислота является сильным окислителем и водоотнимающим агентом. Действуя как окислитель,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чаще всего восстанавливается до  $\text{SO}_2$  и только сильными восстановителями – до элементарной серы и сероводорода



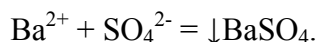
Водоотнимающая способность  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обусловлена образованием ряда прочных гидратов серной кислоты:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому её применяют для осушки газов, для концентрирования азотной кислоты. Серная кислота – важнейшее соединение, используемое в различных областях народного хозяйства. «Там где техническая деятельность развита, там потребляется и много серной кислоты» писал Д.И. Менделеев в «Основы химии». Наибольшее количество её расходуется для получения фосфорных и азотных удобрений. Будучи нелетучей кислотой, она используется для получения других кислот: соляной, плавиковой, фосфорной, уксусной. Много её расходуется для очистки нефтепродуктов от вредных примесей. Применяется серная кислота при производстве взрывчатых веществ, искусственного волокна, красителей, пластмасс, медицинских препаратов, особо чистых реактивов. Её применяют в качестве электролита в аккумуляторах. В гальванических цехах с её помощью разлагают комплексные руды (в частности, урановые). Разбавленная серная кислота применяется для удаления окислы с проволоки и листов перед лужением и оцинкованием, для травления металлических поверхностей перед покрытием хромом, никелем, медью. Серная кислота находит применение в энергетике, целлюлозно-бумажной, текстильной, кожевенной промышленности.

Средние соли серной кислоты – сульфаты образуются всеми металлами. Большинство сульфатов растворимо в воде. Многие из них образуют кристаллогидраты – **купоросы** (техническое название кристаллогидратов сульфатов тяжёлых металлов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – железный;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – цинковый и другие). Помимо простых сульфатов известны двойные сульфаты: квасцы –  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – алюмокалиевые;  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  – хромокалиевые;  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – соль Мора.

Сильное нагревание и прокалывание кристаллогидратов приводит сначала к потере ими кристаллизационной воды, а затем к их разложению с выделением  $\text{SO}_3$



К малорастворимым сульфатам относятся сульфаты кальция, стронция, бария, свинца и серебра. Качественной реакцией на  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы является реакция с катионами  $\text{Ba}^{2+}$ , в результате реакции образуется белый кристаллический осадок, который нерастворим в разбавленных кислотах

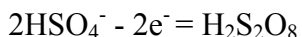


К важнейшим солям серной кислоты относятся:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – глауберова соль – применяется в медицине;  $\text{K}_2\text{SO}_4$  – калийное удобрение.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  находят применение в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений. Медные и железные купоросы – ценные неорганические ядохимикаты, являющиеся средства-

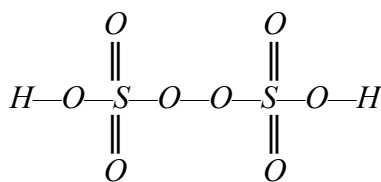
ми борьбы с вредными насекомыми и возбудителями грибковых заболеваний. **Бордосская жидкость** (смесь медного купороса и известкового молока - фунгицид). Железный купорос, алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы применяются в красильном деле, текстильной и кожевенной промышленности.

$\text{SeO}_3$ , энергично поглощая воду превращается в  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – сильную селеновую кислоту;  $\text{TeO}_3$  взаимодействует с водой слабо, образуя  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – слабую теллуровую кислоту;  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Обе кислоты – сильные окислители. Все соединения селена и теллура ядовиты.

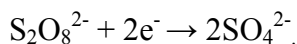
*Надсерная (персерная) и тиосерная кислоты.* **Надсерная (персерная) кислота** –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  – кислота и соли (персульфаты) – сильные окислители. При электролизе 50 % раствора серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде образуется надсерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  по схеме



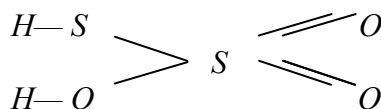
Эта кислота является производным пероксида водорода. Структуру её можно выразить формулой



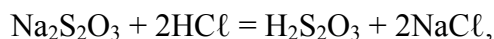
Как и в пероксиде водорода, два атома кислорода соединены между собой ковалентной связью, образуя «цепочку», характерную для пероксидов. Сама кислота и её соли – сильные окислители



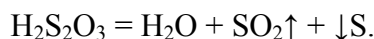
*Тиосерная кислота* –  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Если прокипятить водный раствор сульфита натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с серой и, отфильтровав излишек серы оставить охлаждаться, то из раствора выделяются бесцветные прозрачные кристаллы нового вещества, состав, которого выражается формулой  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - гипосульфит. Это вещество – натриевая соль тиосерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Структурная формула тиосерной кислоты имеет следующий вид



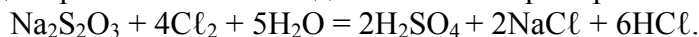
Тиосерная кислота неустойчива. Уже при комнатной температуре она распадается. Значительно устойчивее её соли – тиосульфаты. Из них наиболее употребителен **тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )** известный также под неправильным названием «гипосульфит». При добавлении к раствору тиосульфата натрия какой-нибудь кислоты, например соляной, появляется запах диоксида серы и через некоторое время жидкость становится мутной от выделившейся серы. По-видимому, вначале образуется тиосерная кислота



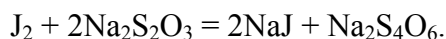
которая далее разлагается согласно уравнению



Изучение свойств тиосульфата натрия приводит к выводу, что атомы серы, входящие в его состав, имеют различную окисленность: у одного из них степень окисления +6, у другого -2. Тиосульфат натрия – восстановитель. Хлор, бром и другие сильные окислители окисляют его до серной кислоты или до её соли. Например



Иначе протекает окисление тиосульфата натрия менее сильными окислителями. Под действием, например, йода тиосульфат натрия окисляется до соли тетрагидрокси-тетратионовой кислоты  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$



Эта реакция служит основой одного из методов количественного химического анализа (йодометрии), с помощью которого определяют содержание некоторых окислителей и восстановителей.

Тетратионовая кислота  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  принадлежит к группе полигидрокси-тетратионовых кислот. Это двухосновные кислоты общей формулы  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ , где  $x$  может принимать значение от 2 до 6, а возможно и больше. **Полигидрокси-тетратионовые кислоты** неустойчивые соединения и известны лишь в водных растворах. Соли полигидрокси-тетратионовых кислот – полигидрокси-тетратионаты – более устойчивы; некоторые из них получены в виде кристаллов.

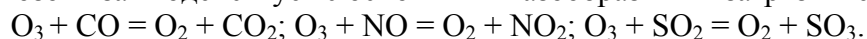
Тиосульфат натрия применяется в фотографии как закрепитель, в текстильной промышленности для удаления остатков хлора после отбеливания тканей, в медицине, в ветеринарии.

#### 4. Экологические аспекты

Эти аспекты присущи в первую очередь атмосфере, как глобальному резервуару, из которого черпают кислород для дыхания почти все живые организмы. Главные из них – загрязнение атмосферы продуктами антропогенной деятельности и угроза нормальному содержанию озона на границе атмосферы и стратосферы.

Основной опасностью, приводящей к уменьшению кислорода в воздухе, является массовое уничтожение лесов и опустынивание из-за гибели наземной биомассы. Одновременно сильно возрастает техногенная загрязненность атмосферы. Выбросы углеводородов,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  и аэрозолей вовлекают атмосферный кислород в реакции и вызывают образование устойчивых *смогов* вблизи промышленных и городских центров. Атмосфера становится средой, переносящей загрязнения, а уменьшение наземной растительности замедляет естественные процессы очищения воздуха.

*Озонный слой*, защищающий от губительного ультрафиолетового излучения, подвергается химическим воздействиям в большей степени, чем молекулярный кислород. Атмосферный озон взаимодействует с основными газообразными загрязнителями



Кроме того, озон реагирует с разнообразными продуктами фотолиза хлор- и фторсодержащих углеводородов и самими углеводородами. Результатом этих процессов являются заметные колебания концентраций  $\text{O}_3$  с тенденцией к опасному снижению. Атмосферный озон играет важную роль для всего живого на планете. Образуя озоновый слой в стратосфере он защищает растения и животных от жесткого ультрафиолетового излучения. Поэтому проблема образования озоновых дыр имеет особое значение. Однако тропосферный озон является загрязнителем, который может угрожать здоровью людей и животных, а также повреждать растения. Распределение озона в атмосфере по высоте представлено на рис. 29.

Применение озона обусловлено его свойствами *сильного окисляющего агента*:

- для стерилизации изделий медицинского назначения;
- при получении многих веществ в лабораторной и промышленной практике;
- для отбеливания бумаги;
- для очистки масел;
- *сильного дезинфицирующего средства*;
- для очистки воды и воздуха от микроорганизмов (озонирование);
- для дезинфекции помещений и одежды.



Рис. 29. Распределение озона по высоте

Одним из существенных достоинств озонирования, по сравнению с хлорированием, является отсутствие токсинов после обработки. Тогда как при хлорировании возможно образование существенного количества токсинов и ядов, например, диоксина.

*Сера* относится к числу элементов с довольно интенсивным естественным круговоротом. Это объясняется значительной растворимостью сульфатов, их способностью с атмосферными осадками и грунтовыми водами уходить в океан и возвращаться на сушу в виде аэрозолей. Заметный вклад в круговорот серы вносят вулканы, извергающие  $\text{SO}_2$ . Естественный круговорот серы сильно деформирован промышленной деятельностью человека. Выбросы оксидов серы в атмосферу превышают 200 млн. тонн в год. Главным загрязнителем атмосферы являются тепловые электростанции, сжигающие топливо с примесями серы.  $\text{SO}_2$  является токсичным газом, предельно допустимое содержание его в воздухе составляет  $10^{-5}$  % (по объёму). Даже нормальная дождевая вода имеет слабокислую (pH около 6) реакцию из-за наличия в воздухе диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Кислотный дождь образуется в результате реакции между водой и такими загрязняющими веществами, как оксид серы(IV) ( $\text{SO}_2$ ) и различными оксидами азота ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ). Вступая в реакцию с водой атмосферы (часто под воздействием солнечного излучения, так называемые "фотохимические реакции"), они превращаются в растворы кислот — серной, сернистой, азотистой и азотной. Затем, вместе со снегом или дождем, они выпадают на землю (рис. 30). Впервые термин «кислотный дождь» был введен в 1872 г. английским исследователем Робертом Смитом. Его внимание привлек викторианский смог в Манчестере. И хотя учёные того времени отвергли теорию о существовании кислотных дождей, сегодня уже никто не сомневается, что кислотные дожди являются одной из причин гибели жизни в водоёмах, лесов, урожаях, и растительности. Кроме того, кислотные дожди разрушают здания и памятники культуры (рис. 31), трубопроводы, приводят в негодность автомобили, понижают плодородие почв и способствуют к просачиванию токсичных металлов в водонесные слои почвы.

Кислотный дождь оказывает отрицательное воздействие на водоёмы — озера, реки, заливы, пруды — повышая их кислотность до такого уровня, что в них погибает флора и фауна. Повышенная кислотность воды способствует более высокой растворимости таких



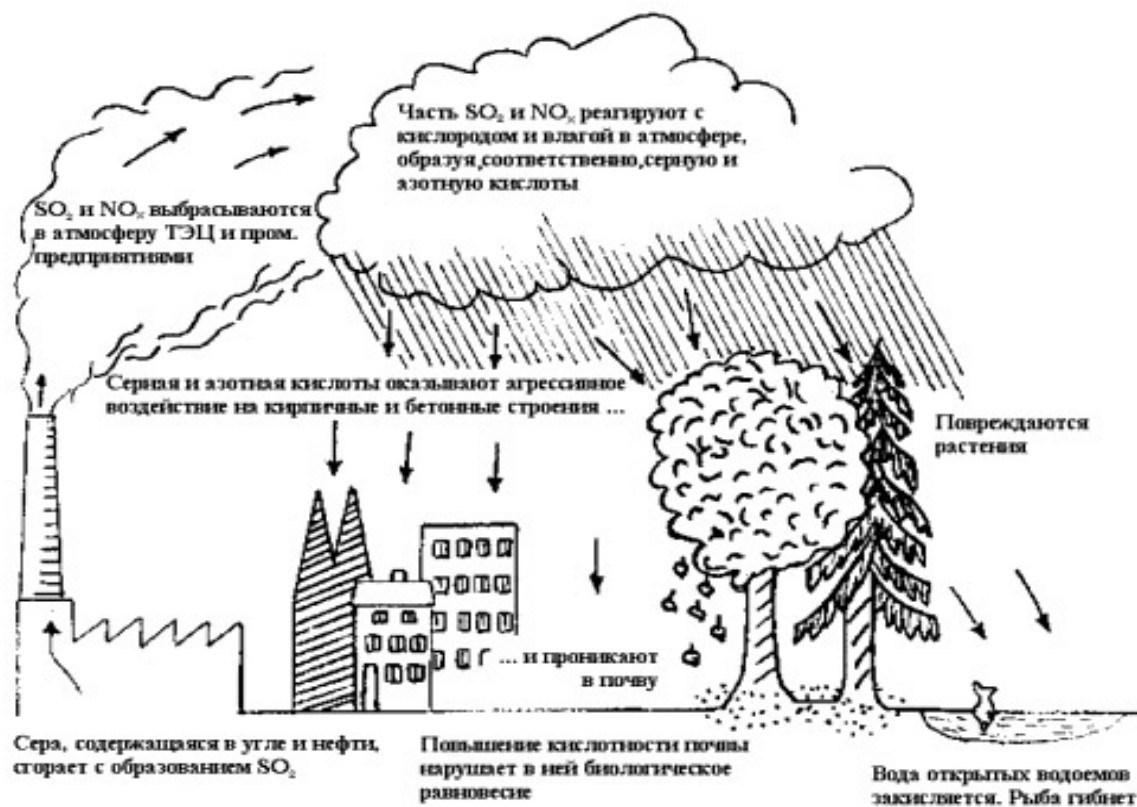


Рис. 30. Образование кислотных дождей

опасных металлов, как алюминий, кадмий, ртуть и свинец из донных отложений и почв. Эти токсичные металлы представляют опасность для здоровья человека. Люди, пьющие воду с высоким содержанием свинца или принимающие в пищу рыбу с высоким содержанием ртути, могут приобрести серьезные заболевания. Кислотный дождь наносит вред не



Рис. 31. Скульптура, пострадавшая от кислотного дождя

только водной флоре и фауне. Он также уничтожает растительность на суше. Единственный способ изменить ситуацию к лучшему, по мнению многих специалистов, - это уменьшить количество вредных выбросов в атмосферу.

Значительны поступления в атмосферу  $H_2S$ , выделяемого серовосстанавливающими бактериями. Эти бактерии выбрасывают в атмосферу  $10^8$  тонн серы в год. Тонкоизмельчённая сера склонна к химическому самовозгоранию в присутствии влаги, при контакте с окислителями, а также в смеси с углем, жирами, маслами. Сера образует взрывчатые смеси с нитратами, хлоратами и перхлоратами. Самовозгорается при контакте с хлорной известью.

Селен входит в состав активных центров некоторых белков в форме аминокислоты селеноцистеина. Микроэлемент, но большинство соединений достаточно токсично (селеноводород, селеновая и селенистая кислота) даже в средних концентрациях.

Микроколичества теллура всегда содержатся в живых организмах, его биологическая роль не выяснена.

## V. p-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева

### 1. Общая характеристика

К ним относятся водород (H) и галогены: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I), астат (At) – радиоактивный элемент (не рассматривается). Молекулы этих элементов двухатомны ( $H_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ).

Лавуазье дал водороду название *hydrogène* (от др.-греч. ὕδωρ — «вода» и γενναῖον — «рождаю») — «рождающий воду».

Название «галогены» обозначает «солероды», так как эти элементы способны взаимодействовать с металлами с образованием солей. Все галогены типичные неметаллы. В табл.13 приведены некоторые свойства этих элементов.

**13 Основные характеристики элементов**

Свойства	H	F	Cl	Br	I
Радиус атома, нм	0,053	0,073	0,099	0,114	0,133
Потенциал ионизации, В	13,60	17,42	12,97	11,84	10,45
Электроотрицательность	2,20	4,10	2,83	2,74	2,21
Плотность ( $H_2$ , $F_2$ , $Cl_2$ , $Br_2$ , $I_2$ ), г/см <sup>3</sup>	0,09	2,0017	0,0032	3,12	4,94
Агрегатное состояние	газ	газ	газ	жидкость	твёрдое вещество
Электронная структура внешнего слоя	$1s^1$	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
Степени окисления в соединениях	-1, +1	-1	-1,+1,+3 +4,+5, +6,+7	-1,+1, +3,+5,+7	-1,+1, +3,+5,+7

Название «фтор» (от греч. φθόρος — разрушение), во многих странах приняты названия, производные от латинского «Fluogum» (которое происходит, в свою очередь, от *fluere* — «течь», по свойству соединения фтора, флюорита ( $CaF_2$ ), понижать температуру плавления руды и увеличивать текучесть расплава). Фтор — чрезвычайно химически активный неметалл и самый сильный окислитель, является самым лёгким элементом из группы галогенов. Простое вещество фтор при н.у. — двухатомный газ бледно-жёлтого цвета с резким запахом, напоминающим озон или хлор.

Хлор (от греч. χλωρός — «зелёный») - простое вещество при н.у. — ядовитый газ желтовато-зелёного цвета, с резким запахом.

*Бром* при н.у. — тяжёлая жидкость красно-бурого цвета с сильным неприятным запахом (рис. 32). Название элемента происходит от др.-греч. βρῶμος — зловоние.



Рис. 32. Внешний вид брома

*Йод*, *йод* (от др.-греч. ἰώδης, *iodes* — «фиолетовый») при н.у. — кристаллы чёрно-серого цвета с фиолетовым металлическим блеском, при испарении легко образует фиолетовые пары, обладающие резким запахом (рис. 33).



Рис. 33. Внешний вид йода

В соединениях галогены проявляют большое разнообразие свойств. Являясь самыми электроотрицательными элементами периодов, галогены имеют наибольшее сродство к электрону. Присоединяя электрон, они приобретают устойчивую электронную конфигурацию благородных газов. Поэтому в соединениях с металлами они существуют в форме однозарядных анионов  $\Gamma^-$ , образующих с катионами ионные решетки солей. С электроотрицательными элементами галогены образуют одинарные ковалентные  $\sigma$ -связи, прочность которых зависит от природы элемента-партнера. Свойства галогенов представлены на рис. 34.

## 2. Нахождение в природе, получение, применение

*Нахождение в природе.* Водород в свободном состоянии встречается на Земле лишь в незначительных количествах. Он выделяется вместе с другими газами при вулканических извержениях, а также из буровых скважин при добычании нефти. Широко распространён в виде соединений – содержится в воде, всех органических соединениях, ряде минералов. Содержание водорода в земной коре достигает с учётом гидросферы 1 % — это девятый по распространённости элемент. Однако его роль в природе определяется не массой, а числом атомов, доля которых среди остальных элементов составляет 17 % (второе место после кислорода, доля атомов которого равна ~ 52 %). Поэтому значение водорода в химических процессах, происходящих на Земле, почти так же велико, как и кислорода. Водород — самый распространённый элемент во Вселенной. На его долю приходится около 92 % всех атомов (8 % составляют атомы гелия, доля всех остальных вместе взятых элементов — менее 0,1 %). Таким образом, водород — основная составная часть звёзд и



Рис. 34. Свойства и нахождение в природе галогенов

межзвёздного газа. В условиях звёздных температур (например, температура поверхности Солнца  $\sim 6000^\circ\text{C}$ ) водород существует в виде плазмы, в межзвёздном пространстве этот элемент существует в виде отдельных атомов и ионов.

Водород имеет два стабильных изотопа с массовыми числами 1 и 2. Содержание в природе 99,9849-99,9861 и 0,0139-0,0151 %, соответственно. Изотоп водорода  $^3\text{H}$  нестабилен, период полураспада 12,4 лет, содержится в природе в очень малых количествах. Некоторые изотопы водорода имеют индивидуальные названия:  $^1\text{H}$  — протий (H),  $^2\text{H}$  — дейтерий (D),  $^3\text{H}$  — тритий (радиоактивный) (T).

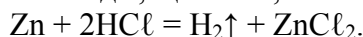
*Галогены*, вследствие их большой химической активности, находятся в природе исключительно в связанном состоянии, главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

*Фтор*. Важнейшие природные соединения фтора: флюорит —  $\text{CaF}_2$ , фторапатит —  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , криолит —  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ .

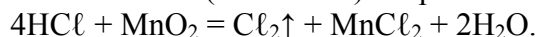
*Хлор*. В природе встречаются два изотопа хлора  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ . Доли их содержания соответственно равны 75,78 % и 24,22 %. В земной коре хлор самый распространённый галоген. Хлор очень активен — он непосредственно соединяется почти со всеми элементами периодической системы. Поэтому в природе он встречается только в виде соединений в составе минералов: галита  $\text{NaCl}$ , сильвина  $\text{KCl}$ , сильвинита  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ , бишофита  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , карналлита  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , каинита  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Самые большие запасы хлора содержатся в составе солей вод морей и океанов. На долю хлора приходится 0,025 % от общего числа атомов земной коры, человеческий организм содержит 0,25 % ионов хлора по массе. В организме человека и животных хлор содержится в основном в межклеточных жидкостях (в том числе в крови) и играет важную роль в регуляции осмотических процессов, а также в процессах, связанных с работой нервных клеток.

*Бром и йод* находятся в виде бромидов и йодидов в морской воде, воде буровых скважин, соленых озерах, подземных рассолах.

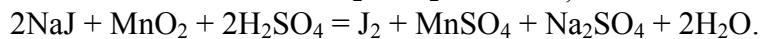
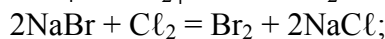
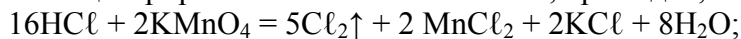
*Способы получения.* Лабораторный способ получения водорода заключается в восстановлении водорода металлами из воды, щелочей, кислот



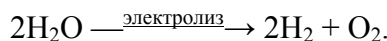
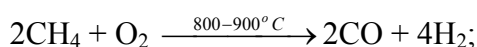
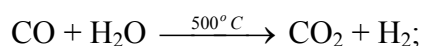
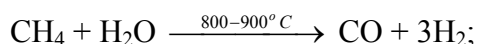
В 1774 г. Карл Вильгельм Шееле (1742-1786) впервые получил хлор по реакции



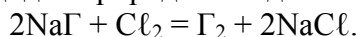
Лабораторный способ получения хлора, брома и йода состоит в окислении различными окислителями концентрированной соляной кислоты, бромидов, йодидов



Для получения водорода в промышленности используют реакции



Промышленные способы получения галогенов: фтор – электролиз расплавов  $\text{KF}\cdot\text{HF}$  ( $t = 250^\circ\text{C}$ ) или  $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$  ( $t = 100^\circ\text{C}$ ), хлор – электролиз водных растворов  $\text{NaCl}$ ; бром и йод – окисление бромидов и йодидов природной воды хлором

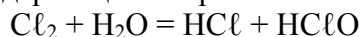


*Применение водорода* основано на его физических и химических свойствах. Как лёгкий газ он используется для наполнения аэростатов и дирижаблей (в смеси с гелием). Применяют водород для получения высоких температур: кислородо-водородным пламенем режут и сваривают металлы. Он используется для получения тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и других) из их оксидов; в химической промышленности – для получения хлороводорода и аммиака из азота воздуха, искусственного жидкого топлива из угля; в пищевой промышленности – для гидрогенизации жиров, при производстве маргарина из жидких растительных масел, зарегистрирован в качестве пищевой добавки (упаковочный газ). Водород используется в качестве ракетного топлива. Ведутся исследования по применению водорода как топлива для легковых и грузовых автомобилей. Водородные двигатели не загрязняют окружающей среды и выделяют только водяной пар. В водородно-кислородных топливных элементах используется водород для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую. Изотопы водорода – дейтерий и тритий нашли применение в атомной энергетике.

*Фтор* используется для получения ценных фторпроизводных углеводородов, обладающих уникальными свойствами: смазочных веществ, выдерживающих высокую температуру фреонов или хладонов — хороших хладагентов; тефлонов — химически инертных полимеров; гексафтороалюмината натрия — для последующего получения алюминия электролизом; различных соединений фтора. Соединения фтора широко применяются в ракетной технике как окислитель ракетного топлива, в медицине как кровезаменители.

Широкое использование *хлора* в различных отраслях народного хозяйства позволяет отнести его к числу важнейших продуктов, выпускаемых химической промышленностью. Хлор применяют для обеззараживания питьевой воды (обработка хлором); отбеливание тканей и бумажной массы (отбеливающие свойства хлора известны с давних времен, хотя не сам хлор «отбеливает», а атомарный кислород, который образуется при распаде хлорноватистой кислоты:  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}\cdot$ . Этот способ отбеливания тканей, бумаги, картона используется уже несколько веков). Большое количество хлора

используется для получения хлороводородной кислоты, хлорной извести, а также различных химических соединений, содержащих хлор



Хлор применяют для бытовых нужд: изготовление оконных профилей из хлорсодержащих полимеров, основным компонентом отбеливателей является хлорная вода (рис. 35).



Рис. 35. Оконный профиль и отбеливатель

Кроме этого хлор применяется:

1. В производстве поливинилхлорида, пластикатов, синтетического каучука, из которых изготавливают: изоляцию для проводов, оконный профиль, упаковочные материалы, одежду и обувь, линолеум и грампластинки, лаки, аппаратуру и пенопласты, игрушки, детали приборов, строительные материалы;

2. В производстве хлорорганических инсектицидов — веществ, убивающих вредных для посевов насекомых, но безопасных для растений. На получение средств защиты растений расходуется значительная часть производимого хлора. Один из самых важных инсектицидов — гексахлорциклогексан (часто называемый гексахлораном). Это вещество впервые синтезировано ещё в 1825 г. Фарадеем, но практическое применение нашло только через 100 с лишним лет — в 30 годах прошлого столетия;

3. Как боевое отравляющее вещество, а так же для производства других боевых отравляющих веществ: иприт и фосген;

4. В пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E925;

5. В химическом производстве соляной кислоты, хлорной извести, бертолетовой соли, хлоридов металлов, ядов, лекарственных веществ и удобрений;

6. В металлургии для производства чистых металлов: титана, олова, тантала, ниобия;

7. Как индикатор солнечных нейтрино в хлор-аргонных детекторах.

*Бром* необходим для производства различных лекарственных веществ, некоторых красителей, а также бромида серебра, потребляемого при производстве фотоматериалов. Вещества на основе брома широко применяются в основном органическом синтезе. 1,2-дибромэтан в настоящее время применяют как антидетонирующую добавку в моторном топливе, взамен тетраэтилсвинца. В медицине бромид натрия и бромид калия применяют как успокаивающие средства. Со времен Первой Мировой войны бром используется для производства боевых отравляющих веществ.

*Йод* применяется в медицине в виде **йодной настойки** — раствор йода в этиловом спирте ( $\omega = 5\%$  и  $10\%$ ), в качестве антисептического и кровоостанавливающего средства. Он входит в состав ряда фармацевтических препаратов. Продукты присоединения йода к крахмалу, другим высокомолекулярным соединениям (ВМС) («*Синий йод*») — йодиол,

йокс, бетадин) являются более мягкими антисептиками. Йод используется в качестве положительного электрода (окислителя) в литиево-йодных аккумуляторах для электромобилей. В последние годы резко повысился спрос на йод со стороны производителей жидкокристаллических дисплеев.

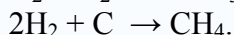
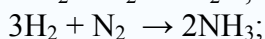
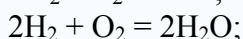
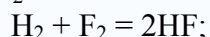
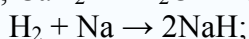
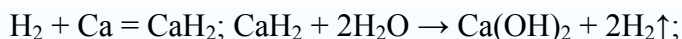
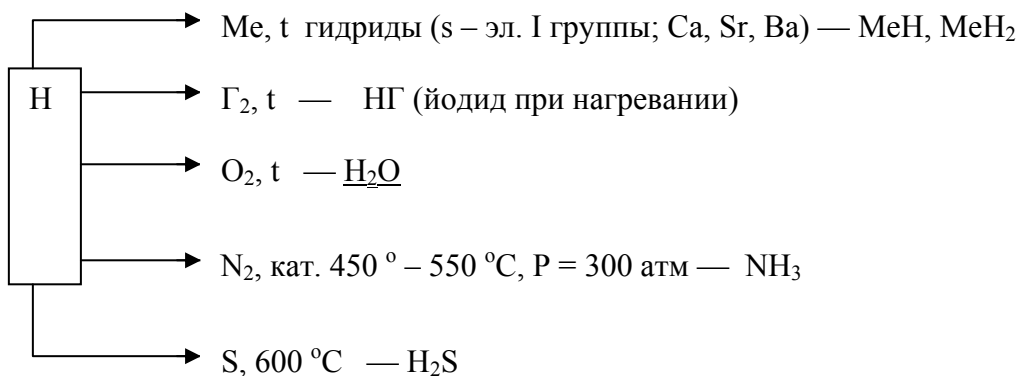
### 3. Химические свойства

Водород образует ковалентные соединения (степень окисления водорода положительная) и ионные соединения, содержат анион H<sup>-</sup>. При обычных условиях молекулярный водород относительно малоактивен, взаимодействует лишь с наиболее активными неметаллами. При нагревании активность водорода повышается, и он вступает в реакции с металлами, многими неметаллами, сложными веществами.

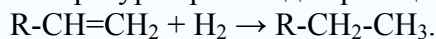
На схеме 6 показано взаимодействие водорода с простыми веществами.

Схема 6

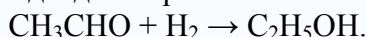
#### Взаимодействие водорода с простыми веществами



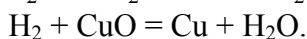
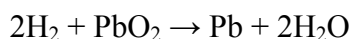
При действии водорода на ненасыщенные углеводороды в присутствии никелевого катализатора и повышенной температуре происходит реакция *гидрирования*



Водород восстанавливает альдегиды до спиртов



Водород проявляет восстановительные свойства, при нагревании он восстанавливает металлы из оксидов, галогенидов, нитратов, неметаллы из высших степеней окисления в низшие



Атомарный водород, при действии тихого электрического разряда или в момент выделения (in statu Vendi) при пониженном давлении обладает высокой химической активностью

$$H_2 = 2H - 432 \text{ кДж.}$$

Химическая активность галогенов чрезвычайно высока. Они проявляют сильные окислительные свойства, которые в ряду  $J_2 \rightarrow F_2$  усиливаются. Реакции взаимодействия галогенов (Э) с простыми и сложными веществами приведены на схемах 7 и 8.

Схема 7

Взаимодействие галогенов с простыми веществами

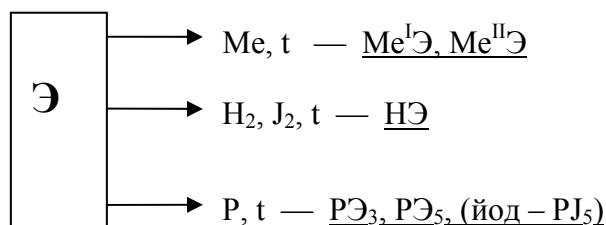
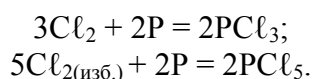
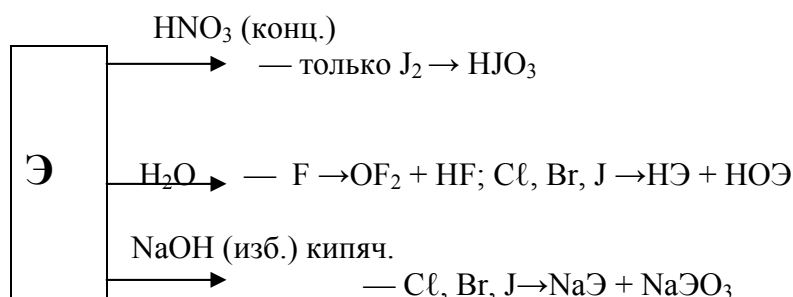
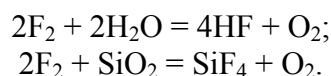


Схема 8

Взаимодействие галогенов со сложными веществами



Фтор – один из сильнейших окислителей с большинством простых веществ реагирует бурно уже при обычной температуре, с некоторыми из них (серой, фосфором) – даже при температуре жидкого воздуха ( $-190^\circ C$ ), окисляет благородные газы и такие стойкие соединения как  $H_2O$  и  $SiO_2$



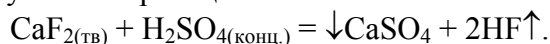
#### 4. Важнейшие соединения

*Гидриды.* Основные свойства гидридов представлены в табл. 14.

##### 14 Основные свойства гидридов

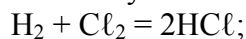
HF	HCl	HBr	HJ
фтороводород	хлороводород	бромоводород	иодоводород
жидкость	бесцветные газы		
понижение термической устойчивости, рост восстановительной активности $\rightarrow$			

Фтороводород получают по реакции

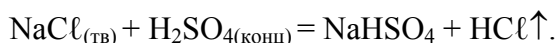




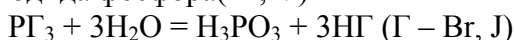
Хлороводород в промышленности получают из простых веществ



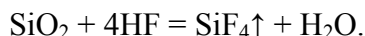
в лаборатории



В виду высокой восстановительной активности HBr и HI для их получения используют гидролиз бромида и йодида фосфора(III, V)



Водные растворы галогеноводородов (кроме HF) – сильные кислоты, HF – кислота средней силы. **Плавиковая кислота (H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)** – тривиальное название димера фтороводородной кислоты, получаемой из плавикового шпата, обычно содержит 40 % HF. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. Фтороводородная кислота взаимодействует с диоксидом кремния



Для нанесения на стекле различных надписей и рисунков используют плавиковую кислоту.

HCl – хлороводородная или соляная кислота является одним из важнейших химических реагентов и продуктов химической промышленности. Концентрированная (дымящая соляная кислота) представляет собой бесцветный или со слабым жёлтым оттенком водный раствор ( $\omega = 27 - 38 \%$ ). Важнейшие соли хлороводородной кислоты: NaCl – является приправой к пище, служит сырьём для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др.; используется для консервирования пищевых продуктов; KCl – ценное калийное удобрение; ZnCl<sub>2</sub> – используется для пропитки древесины в целях предохранения от гниения; применяется также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида и припой хорошо пристает к металлу); BaCl<sub>2</sub> – ядовитое вещество, применяемое для борьбы с вредителями сельского хозяйства (свекловичным долгоносиком, луговым мотыльком и др.); CaCl<sub>2</sub> (безводный) – широко применяется для осушки газов (при этом образуется кристаллогидрат соли CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и в медицине; HgCl<sub>2</sub> (сулема) – сильный яд, очень разбавленный раствор соли применяют как сильнодействующее дезинфицирующее средство; используется также для протравливания семян, дубления кожи, и в органическом синтезе; растворы бромидов натрия и калия применяются в медицине, как успокаивающее средство; KI применяется в медицине при заболеваниях эндокринной системы; реактивом на хлороводородную кислоту и её соли является AgNO<sub>3</sub>



Соли бромоводородной и йодоводородной кислоты называются соответственно бромидами и йодидами.

*Оксиды.* Известны два соединения водорода с кислородом H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Вода*, можно сказать, самая счастливая, самая популярная и самая загадочная из всех жидкостей, существующих на Земле. Прозаики даже о «Капле росы» готовы писать целые тома. А учёные, как и многие сотни лет назад, мучаются в догадках и по сей день, когда им приходится отвечать на извечный вопрос, старый, как наша Земля, и молодой, как современность, но по-прежнему, волнующий и животрепещущий: что такое вода?

- Вода – самый важнейший минерал на Земле – говорил А.Е. Ферсман.
- Вода – одно из начал всего существующего на Земле, - говорили в древности.
- Вода – простое вещество, единое и неделимое, - считали в средние века.
- Нет, - сказал великий Лавуазье, - вода состоит из водорода и кислорода, её можно получить с помощью химической реакции.

- Свойства воды во многом определяют свойства растворов, - утверждал Д.И. Менделеев.

- Вы правы, но этого мало! – воскликнул Аррениус и создал теорию электролитической диссоциации.

- Даже этого слишком мало, - говорят в наши дни, - чтобы объяснить не только аномальные свойства воды, но многое другое в её поведении.

- В чем же тогда главное?

- А в том, что вода и водные растворы обладают структурой. Вот её и пытаются раскрыть учёные.

Тысячи лет человек восхищается, любит и наслаждается водой. И все это время, пользуясь водой, люди не переставали задумываться и о её происхождении, составе и свойствах. Вся практическая деятельность человека с самой глубокой древности связана с использованием воды и водных растворов. А какую роль в жизни нашей планеты играет вода? Эта роль удивительна и, как ни странно, раскрыта еще не до конца. Ведь большая часть (71 %) поверхности Земли покрыта океанами и морями.

Первостепенная роль структуры молекулы воды неоспорима в объяснении её аномальных свойств. Все модели структуры воды можно разделить на пять групп:

1. Однородно-континуальные модели (континуум - непрерывность);
2. Двухструктурные модели;
3. Кластерные модели (рис. 36);

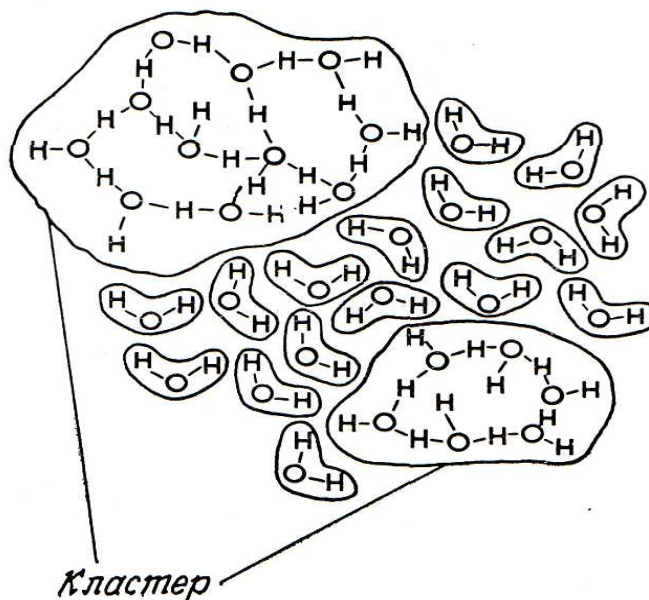


Рис. 36. Кластерная модель жидкой воды

4. Модели ассоциатов (рис. 37);

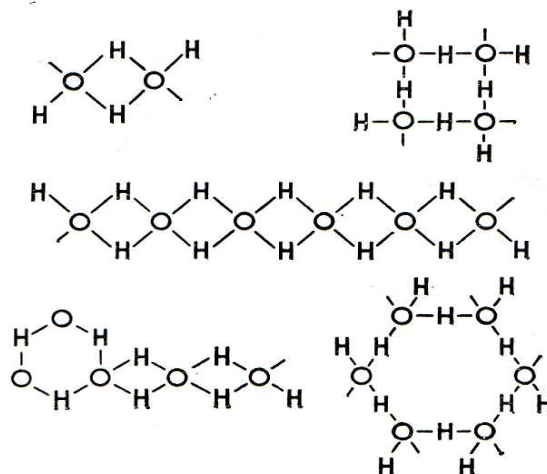


Рис. 37. Различные типы молекулярных агрегатов в жидкой воде

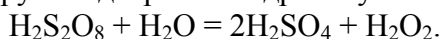
## 5. Модели с заполнением пустот.

К проблемам и загадкам, которые таит в себе жидкая вода, можно отнести поведение воды, пропущенной через магнитное поле. Оказалось, что различные строительные материалы, приготовленные на такой воде, - цемент, алебастр и др. - обладают прочностью в 2-3 раза большей, чем эти растворы, приготовленные на обычной воде.

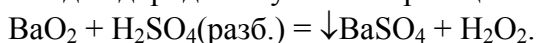
Можно привести и другой не менее интересный факт, который в настоящее время привлекает внимание не только химиков, но и в первую очередь биологов. Все мы отчетливо знаем, как быстро ранней весной на проталинках начинает зеленеть трава, и не успевает сойти снег, как уже появляются цветы. На первый взгляд такой быстрый рост не кажется странным, ведь все сильнее греет солнце и буквально на глазах просыпается природа. Это явление естественно, и мало кто обращает внимание, а тем более задумывается над таким фактом. Но в чём же здесь причина? Почему в первые дни весны растения так стремительно зеленеют и тянутся к солнцу? Оказывается, здесь немалую роль играет талая вода. Какими же особенностями она обладает? Что за целебная сила заключена в ней? Эти вопросы пока не находят объяснения. Учёные лишь выяснили, что только талая вода обладает удивительной способностью ускорять биологические процессы, или, проще говоря, способствовать быстрому росту растений. В чем же тогда причина? Может быть, при таянии льда наблюдается в жидкой воде переход к какому-либо новому структурному типу, а возможно, иные причины определяют столь необычные свойства талой воды. На все эти вопросы, имеющие не только научное, но и большое практическое значение, учёным предстоит ответить. Все это еще раз подтверждает, какую важную роль в промышленности, в науке и в природе играют растворы и сколько ещё загадок таит в себе хотя бы такая простая не первый взгляд жидкость, как вода.

$H_2O_2$  – пероксид водорода. Чистый пероксид водорода представляет собой бесцветную вязкую жидкость ( $\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$ ). **Пергидроль** – раствор пероксида водорода ( $\omega = 30 \%$ ). Молекула  $H_2O_2$  нелинейна, два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом. Непрочность такой связи (энергия связи O – O в два раза меньше энергии связи O – H) объясняет неустойчивость молекулы  $H_2O_2$ .

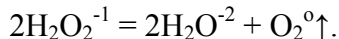
В промышленности пероксид водорода получают электрохимическим способом. Для этого концентрированную серную кислоту подвергают электролизу и получают надсерную кислоту  $H_2S_2O_8$ , которую подвергают гидролизу



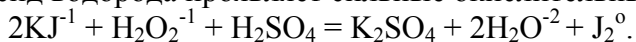
В лаборатории пероксид водорода получают по реакции



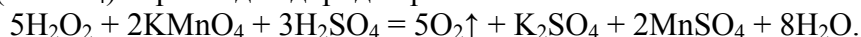
Являясь нестойким соединением пероксид водорода разлагается (диспропорционирует) уже при низких температурах



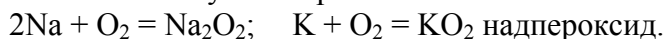
Разложение ускоряется при освещении, нагревании в присутствии катализаторов ( $MnO_2$ , Pt, Ag и др.). В водных растворах  $H_2O_2$  – очень слабая двухосновная кислота ( $K_1 = 1,39 \cdot 10^{-12}$ ). Пероксид водорода проявляет сильные окислительные свойства



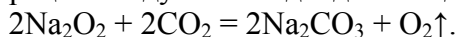
При соприкосновении с безводным или очень концентрированным раствором  $H_2O_2$  горючие вещества (бумага, опилки) воспламеняются. Только по отношению к сильным окислителям ( $KMnO_4$ ) пероксид водорода проявляет восстановительные свойства



Соли  $H_2O_2$  – пероксиды – бесцветны или окрашены в жёлтые и оранжевые тона. Пероксиды щелочных металлов получают при сжигании этих металлов



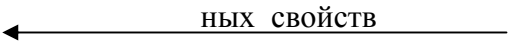
$Na_2O_2$  используют для регенерации воздуха на подводных лодках



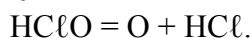
Разбавленные растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  используются для обесцвечивания и отбелики материалов животного происхождения (шерсти, шёлка, пера и др.), которые разрушаются при действии хлора. Раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  с массовой долей 3 % применяют в медицине как дезинфицирующее средство. Он применяется также в сельском хозяйстве для протравливания семян, в производстве ряда органических соединений, полимеров, пористых материалов. Как сильный окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$  используется в ракетной технике. Пероксид водорода применяют для обновления старых картин, написанных масляными свинцовыми красками и потемневшими от времени вследствие превращения свинцовых белил в чёрный сульфид свинца под действием следов сероводорода, содержащихся в воздухе.

Галогены образуют ряд соединений с кислородом. Все соединения неустойчивы и могут быть получены лишь косвенным путем. Из кислородосодержащих соединений галогенов наиболее устойчивы соли кислородных кислот, наименее – оксиды и кислоты. Во всех кислородосодержащих соединениях галогены, кроме фтора, проявляют положительную степень окисления. Наиболее многочисленны и важны в практическом отношении кислородные соединения хлора (табл. 15).

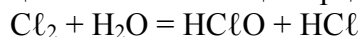
**15 Свойства кислородных соединений хлора**

Оксид хлора	$\text{Cl}_2^{+1}\text{O}$	$\text{Cl}^{+4}\text{O}_2$	$\text{Cl}_2^{+5}\text{O}_5$	$\text{Cl}_2^{+7}\text{O}_7$
Кислоты	$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
усиление окислительной активности и уменьшение кислотных свойств 				

Хлорноватистая кислота  $\text{HClO}$  – сильный окислитель, но очень слабая кислота ( $K=3,4 \cdot 10^{-8}$ ), неустойчива и разлагается



Соли хлорноватистой кислоты называются гипохлоритами. Образование атомарного кислорода делают при этом растворы  $\text{HClO}$  и её солей ценными, широко применяемыми в качестве дезинфицирующих и отбеливающих средств



хлорная вода



жавелевая вода

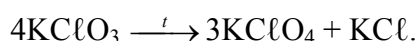
Более концентрированным и удобным реагентом той же природы является **известь белильная (хлорная)** – твёрдая смесь  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  получаемая по реакции

$$2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

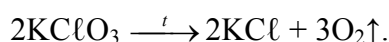
При нагревании водных растворов  $\text{HClO}$  или твёрдых гипохлоритов происходит их диспропорционирование



$\text{HClO}_3$  – хлорноватая - сильная кислота, устойчивая только в водных растворах. Её соли и она сама способны к термическому диспропорционированию



В присутствии катализатора  $\text{MnO}_2$  идёт реакция



Соли  $\text{HClO}_3$  – *хлораты* -  $\text{MeClO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  являются гербицидами сплошного действия, то есть они уничтожают все растения. Многие из хлоратов взрывоопасны.  $\text{KClO}_3$  – бертолетова соль используется при производстве спичек, в пиротехнике.

$\text{HClO}_4$  – хлорная кислота в водных растворах является одной из самых сильных кислот. Её соли – перхлораты, как и сама кислота, являются сильными окислителями и

очень взрывоопасны. Перхлораты большинства переходных металлов в сухом состоянии взрываются при небольших механических воздействиях. Перхлорат аммония – окислитель реактивных топлив.

## 5. Значение водорода и галогенов в природе. Экологические аспекты

*Реакция термоядерного синтеза*, соединение четырех ядер водорода в ядро гелия, происходящая в глубине Солнца является неисчерпаемым и единственным источником энергии для большинства природных процессов. Энергия Солнца согревает Землю, движет воздушные массы атмосферы и водные массы рек, морей и океанов, обеспечивает процесс фотосинтеза в зелёных растениях и в конечном счёте является главным условием существования жизни. Биосфера – огромный резервуар химически связанного азота. Он входит в состав всех биологически активных веществ. Способность к образованию водородных связей обуславливает важные свойства живой материи: структуру белков и полисахаридов, активность ферментов, природу генетического кода, сокращение мышц, вкусовые ощущения. Вода является внутриклеточной средой, обеспечивающей быстрое протекание биохимических реакций.

Недостаток или избыток воды во многом определяют условия существования естественных и сельскохозяйственных биоценозов. Особое значение для сельского хозяйства имеют источники пресной воды, пригодной для орошения полей и животноводства. Ресурсы такой воды являются ограниченными.

С индустриализацией сельского хозяйства и ростом промышленности возникает проблема сточных вод. Решение её возможно только при комплексном использовании всех продуктов сельскохозяйственного промышленного производства.

*Фтор* необходим для нормального развития человеческого организма, при его недостатке развивается анемия. Он содержится в эмали зубов и костных тканях. При содержании фтора в питьевой воде меньше, чем  $1 \text{ мг/дм}^3$  у большинства людей развивается заболевание зубов: кариеса и флюороза (крапчатости эмали) и остеосаркомы. При концентрациях больше, чем  $8 \text{ мг/дм}^3$  развиваются болезни щитовидной железы, почек и других органов.

*Хлор* относится к важнейшим биогенным элементам и входит в состав всех живых организмов. У животных и человека, ионы хлора участвуют в поддержании осмотического равновесия, хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его совместное участие с ионами натрия и калия в создании постоянного осмотического давления и регуляции водно-солевого обмена. В желудке ионы хлора создают благоприятную среду для действия протеолитических ферментов желудочного сока. В клетках аккумулируется 10-15 % всего хлора, из этого количества от 1/3 до 1/2 — в эритроцитах. Около 85 % хлора находятся во внеклеточном пространстве. Человек потребляет 5-10 г NaCl в сутки. Минимальная потребность человека в хлоре составляет около 800 мг в сутки.

Ионы хлора жизненно необходимы растениям. Хлор участвует в энергетическом обмене у растений, активируя окислительное фосфорилирование. Он необходим для образования кислорода в процессе фотосинтеза изолированными хлоропластами, стимулирует вспомогательные процессы фотосинтеза, прежде всего те из них, которые связаны с аккумулярованием энергии. Хлор положительно влияет на поглощение корнями кислорода, соединений калия, кальция, магния. Чрезмерная концентрация ионов хлора в растениях может иметь и отрицательную сторону, например, снижать содержание хлорофилла, уменьшать активность фотосинтеза, задерживать рост и развитие растений.

Но существуют растения, которые в процессе эволюции либо приспособились к засолению почв, либо в борьбе за пространство заняли пустующие солончаки на которых нет конкуренции. Растения, произрастающие на засоленных почвах называются — *галофиты*, они накапливают хлориды в течение вегетационного сезона, а потом избавляются

от излишков посредством листопада или выделяют хлориды на поверхность листьев и веток (рис. 38).

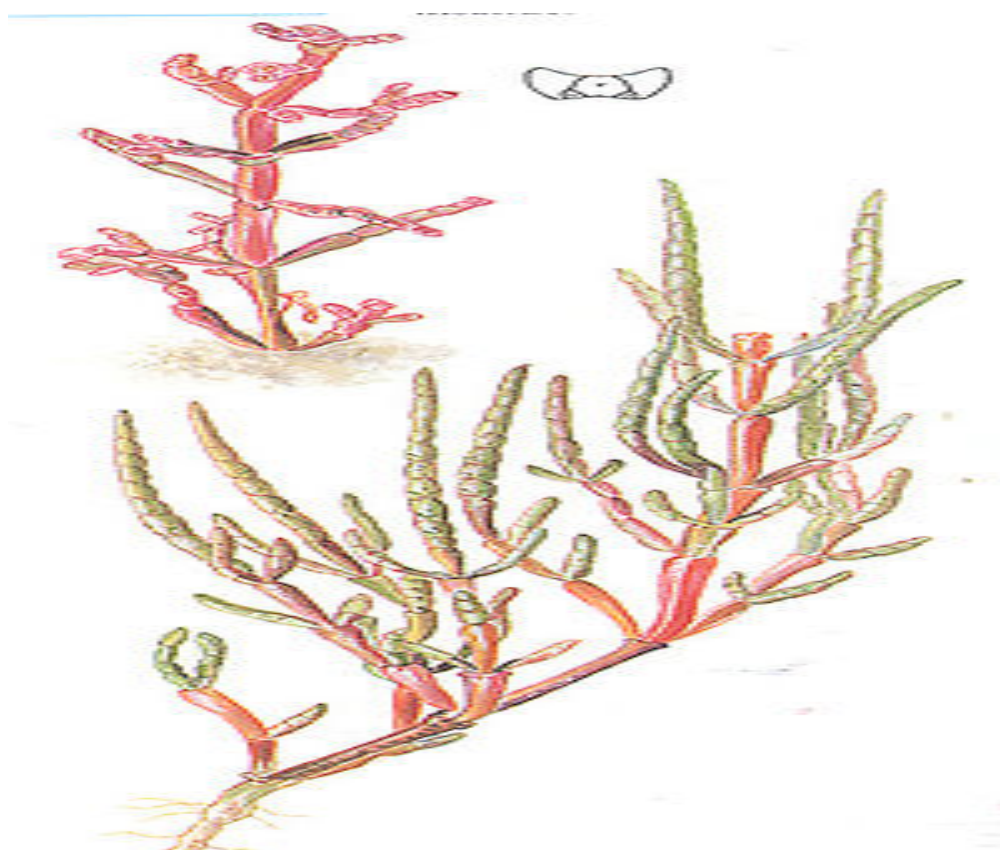


Рис. 38. Солерос

Экологически вредной формой хлора является хлороводород. Он выделяется многими производствами, использующими хлороводородную кислоту, а также при сжигании хлоросодержащих пластмасс. *Хлороводородная кислота* – основная часть желудочного сока животных и человеческих организмов, она необходима для нормального пищеварения. Хлороводородная кислота является агентом, закисляющим почву. Значение других галогенов не так велико.

Фтор–хлорзамещённые вещества часто оказываются неспецифическими ядами, блокирующими не только метаболические клеточные процессы вредных, но и полезных обитателей экосистем. Наибольшую экологическую опасность представляют галогеносодержащие пестициды. В применении любых пестицидов, в том числе и хлоросодержащих, необходимо тщательное соблюдение норм и технологии их распределения, контроль содержания в почве. Значительную опасность представляют фторид-ионы, содержащиеся в необесфторенных фосфорных удобрениях.

*Бром.* Уже при содержании брома в воздухе в концентрации около 0,001 % (по объёму) наблюдается раздражение слизистых оболочек, головокружение, а при более высоких концентрациях — спазмы дыхательных путей, удушье. Жидкий бром при попадании на кожу вызывает болезненные ожоги.

*Йод* относится к микроэлементам и присутствует во всех живых организмах. Его содержание в растениях зависит от присутствия его соединений в почве и водах. Некоторые морские водоросли (морская капуста, или ламинария, фукус и другие) накапливают до 1 % йода. Йод входит в скелетный белок губок и скелетопротеинов морских многощетинковых червей. У животных и человека он входит в состав так называемых тиреоидных

гормонов, вырабатываемых щитовидной железой — тироксина и трийодтиронина, оказывающих многостороннее воздействие на рост, развитие и обмен веществ организма. Отсутствие или недостаток йода в рационе (что типично для некоторых местностей) приводит к заболеваниям (эндемический зоб, кретинизм, гипотиреоз). Изотоп йода-131 обнаружен в продуктах деления урана и тория-232. Он является бета- и гамма излучателем с периодом полураспада 8 дней.

## VI. d-Элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева

### 1. Общая характеристика

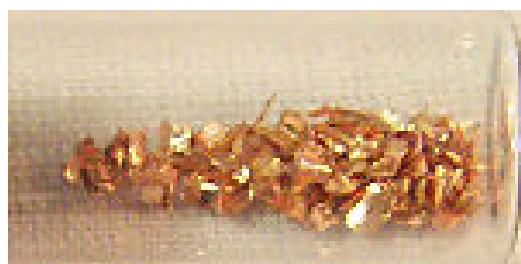
В побочные подгруппы I и II групп входят элементы: медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть. Элементы I группы – медь, серебро, золото характеризуются наличием одного электрона на внешнем слое атома, а цинк, кадмий, ртуть – наличием двух электронов. В табл. 16 приведены некоторые основные характеристики этих элементов.

**16 Основные характеристики элементов**

Свойства	Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg
Радиус атома, нм	0,128	0,144	0,146	0,138	0,154	0,157
Потенциал ионизации, В	7,73	7,58	9,23	9,39	8,99	10,44
Плотность, г/см <sup>3</sup>	8,96	10,49	19,30	7,13	8,66	13,55
Температура плавления, °С	1083	960	1064	420	321	-39
Электронная структура валентных слоев	$ns^1(n-1)d^{10}$			$ns^2(n-1)d^{10}$		
Степени окисления в соединениях	+1,+2,+3	+1,+2,+3	+1 +3	+2	+2	+1,+2

*Медь* — это пластичный переходный металл золотисто-розового цвета (розового цвета при отсутствии оксидной пленки) (рис. 39А). Название элемента происходит от названия острова Кипр (лат. *Cyprum*), где найдены значительные запасы меди.

*Серебро*— ковкий, пластичный благородный металл серебристо-белого цвета (рис. 39Б). Достаточно очевидно, что русск. *серебро*, польск. *srebro*, болг. *сребро*, ст.-слав. *сьребро* восходят к праславянскому \**сьrebro*, которое имеет соответствия в балтийских (лит. *sidabras*, др.-прусск. *sirablan*) и германских (готск. *silubr*, нем. *Silber*, англ. *silver*) языках.



А



Б

Рис. 39. Внешний вид: А- меди; Б - серебра

*Золото*. Чистое золото — мягкий металл жёлтого цвета (рис. 40). Красноватый



Рис. 40. Внешний вид золота

оттенок некоторым изделиям из золота, например, монетам, придают примеси других металлов, в частности меди. В тонких плёнках золото просвечивает зелёным. Праславянское *zolto* (русск. *золото*, укр. *золото*, ст.-слав. *злато*, польск. *zloto*) родственно лит. *geltonas* «жёлтый».

*Цинк* (рис. 41) — хрупкий переходной металл голубовато-белого цвета (тускнеет на воздухе, покрываясь тонким слоем оксида цинка). Латинское *zincum*



Рис. 41. Внешний вид цинка

переводится как «белый налёт». Происхождение этого слова точно не установлено.

*Кадмий* — мягкий, ковкий, тягучий переходной металл серебристо-белого цвета. Устойчив в сухом воздухе, во влажном на его поверхности образуется плёнка оксида, препятствующая дальнейшему окислению металла. Фридрих Штроемeyer (1776-1835)



**Фридрих Штроемeyer (1776-1835)**



назвал кадмий по греческому названию руды, из которой в Германии добывали цинк, — кадμεία. В свою очередь, руда получила своё название в честь Кадма, героя древнегреческой мифологии (рис. 42).



Рис. 41. Внешний вид кадмия

*Ртуть.* При обычных условиях ртуть – жидкость, при сильном морозе она «замерзает», то есть становится твёрдой (рис. 42). При чтении лекций большой эффект



Рис. 42. Внешний вид ртути

производит использование ртутного молотка. Налитую в форму ртуть быстро охлаждают жидким воздухом или смесью твёрдой углекислоты с эфиром получают молоток из красивого серебристо-синего металла. Только что профессор заколотил им пятисантиметровый гвоздь в доску. Но вот молоток на глазах изумленных зрителей начинает постепенно таять и превращается в сотни шариков, разбегающихся по гладкой полированной поверхности стола. Этот опыт с ртутным молотком любил демонстрировать на своих лекциях Д.И. Менделеев.

## 2. Нахождение в природе и получение

*Медь* встречается в природе как правило в соединениях. Промышленное значение имеют халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , также известный как медный колчедан и азурит  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ . Иногда медь встречается в самородном виде. Самый большой самородок был найден в Северной Америке, а его вес составлял 420 тонн. Сульфиды меди образуют-

ся в основном в среднетемпературных гидротермальных жилах. Также нередко встречаются месторождения меди в осадочных породах — медистые песчаники и сланцы.

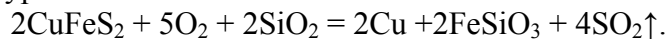
*Серебро, золото и ртуть* встречаются в природе в самородном состоянии. Все эти элементы, а также цинк и кадмий содержатся в серосодержащих рудах: ZnS – цинковая обманка, CdS – гринокит, HgS – киноварь (ртутная обманка).

*Медь, цинк и кадмий* встречаются также в виде карбонатных соединений: Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – **малахит** (минерал, безводный основной карбонат меди, поделочный камень, используется в ювелирном деле), ZnCO<sub>3</sub> – галмей, CdCO<sub>3</sub> – отавит.

*Способы получения.*

*Медь* – получают из природных соединений двумя способами:

1) пирометаллургический



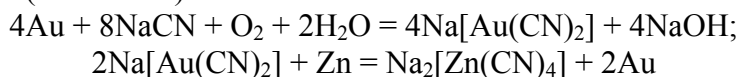
Таким образом, получается черновая медь (95-98 % Cu);

2) гидрометаллургический: медные руды растворяют в разбавленных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии O<sub>2</sub> (подземная выплавка), и из полученного раствора CuSO<sub>4</sub> медь вытесняют железом или выделяют электролизом. Для получения высокочистой меди используют электролитическое рафинирование черновой меди.

Для получения *Ag, Au* используют:

1) комплексную переработку полиметаллических руд;

2) цианидный метод, разработанный в 1843 г. русским инженером Петром Романовичем Багратионом (1818-1876)



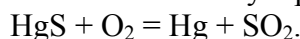
3) промывка водой или растворение Au в Hg с последующей разгонкой амальгамы.

В последнее время разработан и начал частично применяться новый метод извлечения Au из руд – биохимический (бактериальное выщелачивание).

*Цинк и кадмий* получают по схеме



При обжиге киновари получают металлическую ртуть в виде паров



### 3. Применение

*Медь.* Большое количество чистой электрической меди (40 %) из-за низкого удельного сопротивления (уступает лишь серебру) широко применяется в электротехнике для изготовления силовых кабелей, проводов или других проводников, например, при печатном монтаже. Медные провода, в свою очередь, также используются в обмотках энерго-сберегающих электроприводов (*бытовых электродвигателях*) и силовых трансформаторов. Другое полезное качество меди — высокая теплопроводность. Это позволяет применять её в различных теплоотводных устройствах, теплообменниках, к числу которых относятся и широко известные радиаторы охлаждения, кондиционирования и отопления. В связи с высокой механической прочностью, но одновременно пригодностью для механической обработки, медные бесшовные трубы круглого сечения получили широкое применение для транспортировки жидкостей и газов: во внутренних системах водоснабжения, отопления, газоснабжения, системах кондиционирования и холодильных агрегатах. В ряде стран трубы из меди являются основным материалом, применяемым для этих целей: во Франции, Великобритании и Австралии для газоснабжения зданий, в Великобритании, США, Швеции и Гонконге для водоснабжения, в Великобритании и Швеции для отопления. Из неё изготавливают различную промышленную аппаратуру: котлы, перегонные кубы и т.д. Медь — самый широко употребляемый катализатор полимеризации ацетилена.

Широко применяется медь в архитектуре. Кровли и фасады из тонкой листовой меди из-за автосатухания процесса коррозии медного листа служат безаварийно по 100—150 лет. Прогнозируемым новым массовым применением меди обещает стать её применение в качестве бактерицидных поверхностей в лечебных учреждениях для снижения внутрибольничного бактериопереноса: дверей, ручек, водозапорной арматуры, перил, поручней кроватей, столешниц — всех поверхностей, к которым прикасается рука человека.

Медь – металл многочисленных сплавов:

1) бронзы – это сплав меди с оловом. Например, сплав, содержащий 90 % меди и 10 % олова – пушечный металл, который сравнительно недавно применялся для отливки артиллерийских орудий; сплав, содержащий 77-80 % меди, 20-23 % олова и 1-4 % свинца под названием колокольного металла употреблялся для отливки колоколов; художественная бронза содержит 80-90 % меди, 5-8 % олова и 1-3 % свинца и монетные бронзы, имеющие в разных странах различный состав;

2) более легкоплавкие, дешёвые и прочные сплавы меди с цинком называются латунью. Обыкновенная латунь («жёлтая медь»), содержащая 60-80 % меди и 20-40 % цинка, применяется для самых разнообразных технических и хозяйственных изделий. Латунь, обладающие высокой коррозионной стойкостью, используются в судостроении. Томпак, (латунь с высоким содержанием Cu) – благодаря внешнему сходству с золотом используется для ювелирных и декоративных изделий;

3) медно-никелевые сплавы: **мельхиор и нейзильберы** – сплавы на основе меди, содержащие 20-30 % Ni, небольшие количества Fe, Mn, 5-35 % Ni и 13-45 % Zn соответственно. Эти сплавы, обладающие противокоррозионными свойствами в воде, применяются в судостроении и энергетической промышленности. Константан, манганин и копель – сплавы меди, никеля и марганца, которые используются для изготовления магазинов сопротивлений и термопар.

Медь легко меняет степень окисления с +2 до +1, поэтому медьсодержащие белки проявляют несколько очень важных биохимических свойств. Ферменты, содержащие медь, занимают второе после железосодержащих ферментов место по своему значению для окислительно-восстановительных процессов в любой клетке. Содержащие медь белки являются переносчиками и хранителями запасов молекулярного кислорода в крови многих растительных организмов, медь усиливает фотосинтез и углеродный обмен (рис. 43).

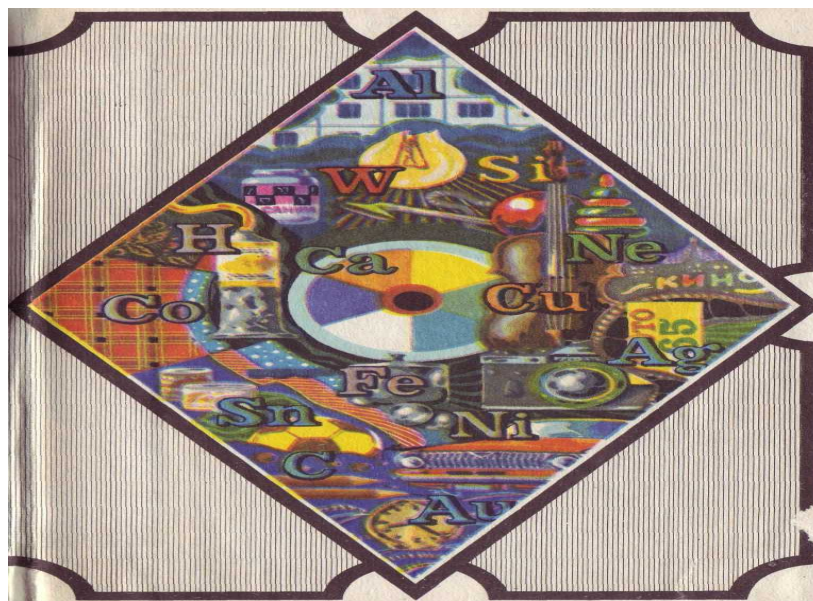


Рис. 43. Области применения меди

*Серебро* находит применение в радиоэлектронике и электротехнике. Получающиеся сплавы с медью используются при изготовлении украшений, предметов домашнего обихода, монет (рис. 44), лабораторной посуды.



Рис. 44. Серебряная монета

Так как оно обладает наибольшей электропроводностью, теплопроводностью и стойкостью к окислению кислородом при обычных условиях, применяется для контактов электротехнических изделий, например, контакты реле, ламели, а также многослойных керамических конденсаторов. В составе припоев используется для пайки медных котлов, чем выше процент серебра, тем выше качество; иногда также, добавляя его к свинцу в количестве 5 %, им заменяют оловянный припой. В составе сплавов: для изготовления катодов гальванических элементов (батареек). Применяется как драгоценный металл в ювелирном деле (обычно в сплаве с медью, иногда с никелем и другими металлами). Используется при чеканке монеты (в особенности в прошлом). Галогениды серебра и нитрат серебра используются в фотографии, так как обладают высокой светочувствительностью. Из-за высочайшей электропроводности и стойкости к окислению применяется: в электротехнике и электронике как покрытие ответственных контактов и внутренней поверхности волноводов. Используется как покрытие для зеркал с высокой отражающей способностью (в обычных зеркалах используется алюминий). Часто используется как катализатор в реакциях окисления, например, при производстве формальдегида из метанола. Используется как дезинфицирующее вещество, в основном для обеззараживания воды. Некоторое время назад для лечения простуды использовали раствор протаргола и колларгола, которые представляли собой коллоидное серебро. Области применения серебра постоянно расширяются и его применение — это не только сплавы, но и химические соединения. Определённое количество серебра постоянно расходуется для производства серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторных батарей, обладающих очень высокой энергоплотностью и массовой энергоёмкостью и способных при малом внутреннем сопротивлении выдавать в нагрузку очень большие токи. В некоторых специальных случаях серебро так же используется в сухих гальванических элементах: хлор-серебряный, бром-серебряный, йод-серебряный элементы. Серебро используется в качестве добавки (0,1—0,4 %) к свинцу для отливки токоотводов положительных пластин специальных свинцовых аккумуляторов (очень большой срок службы (до 10—12 лет) и малое внутреннее сопротивление). Серебро используется в качестве катализатора в фильтрах противогазов. Серебро зарегистрировано в качестве пищевой добавки E174.

Обеззараживающие свойства серебра и его солей широко используются в санитарной технике и медицине для стерилизации воды, изготовления «серебряной марли», «серебряной ваты» для лечения кожных заболеваний, трудно заживающих ран, язв и т.п. Серебряные тигли незаменимы для плавки щелочей, которые при плавлении «разъедают» почти все металлы.

*Золото.* По своей химической стойкости и механической прочности золото уступает большинству платиноидов, но незаменимо, как материал для электрических контактов. Поэтому в микроэлектронике золотые проводники и гальванические покрытия золотом контактных поверхностей, разъёмов, печатных плат используются очень широко. Золото применяется в качестве мишени в ядерных исследованиях, в качестве покрытия зеркал, работающих в дальнем инфракрасном диапазоне, в качестве специальной оболочки в нейтронной бомбе. Золотые припои очень хорошо смачивают различные металлические поверхности и применяются при пайке металлов. Тонкие прокладки, изготовленные из мягких сплавов золота, используются в технике сверхвысокого вакуума. Золочение металлов (в древности — исключительно амальгамный метод, в настоящее время — преимущественно гальванический) широко используется в качестве метода защиты от коррозии. Хотя такое покрытие благородных металлов имеет существенные недостатки (мягкость покрытия, высокий потенциал при точечной коррозии), оно распространено также из-за того, что готовое изделие приобретает вид очень дорогого, «золотого». Золото зарегистрировано в качестве пищевой добавки E175.

Традиционным и самым крупным потребителем золота является ювелирная промышленность. Ювелирные изделия (рис. 45) изготавливают не из чистого золота, а из его сплавов с другими металлами, значительно превосходящими золото по механической прочности и стойкости. В настоящее время для этого служат сплавы Au-Ag-Cu, которые могут содержать добавки цинка, никеля, кобальта, палладия. Стойкость к коррозии таких сплавов определяется, в основном, содержанием в них золота, а цветовые оттенки и механические свойства — соотношением серебра и меди. Значительные количества золота потребляет стоматология: коронки и зубные протезы изготавливают из сплавов золота с серебром, медью, никелем, платиной, цинком. Такие сплавы сочетают коррозионную стойкость с высокими механическими свойствами. Соединения золота входят в состав некоторых медицинских препаратов, используемых для лечения ряда заболеваний (туберкулёза, ревматоидных артритов и т.д.). Радиоактивное золото используют при лечении злокачественных опухолей.



Рис. 45. Ювелирные изделия

*Цинк* чистый металлический используется для восстановления благородных металлов, добываемых подземным выщелачиванием (золото, серебро). Кроме того, цинк используется для извлечения серебра, золота (и других металлов) из черного свинца в виде интерметаллидов цинка с серебром и золотом (так называемой «серебристой пены»), обрабатываемых затем обычными методами аффинажа. Применяется для защиты стали от коррозии (оцинковка поверхностей, не подверженных механическим воздействиям, или металлизация — для мостов, ёмкостей, металлоконструкций). Также используется в качестве материала для отрицательного электрода в химических источниках тока, то есть в батареях и аккумуляторах. Очень важна роль цинка в цинк-воздушных аккумуляторах, в последние годы интенсивно разрабатываются на основе системы цинк-воздух — аккумуляторы для компьютеров (ноутбуки) и в этой области достигнут значительный успех (большие, чем у литиевых батарей, ёмкость и ресурс, меньшая в 3 раза стоимость), так же эта система очень перспективна для пуска двигателей (свинцовый аккумулятор — 55 Вт·ч/кг, цинк-воздух — 220—300 Вт·ч/кг) и для электромобилей (пробег до 900 км). Входит в состав многих твёрдых припоев для снижения их температуры плавления. Цинк — важный компонент латуни. Он есть в латунном кофейнике и ступке с пестиком, в стенках блестящего самовара цинк спрятался под тонкой плёнкой никеля, он есть и в патроне электрической лампочки, и в гильзе артиллерийского снаряда. Спички и галоши, целлулоидные игрушки и эмалированную посуду нельзя сделать без применения цинка. Более половины добываемого в мире цинка расходуется на изготовление оцинкованного железа и оцинкованной проволоки для канатов.

В биологическом отношении цинк необходим в небольших количествах для нормального роста и развития растений. У некоторых беспозвоночных животных цинк играет ту же роль, что и железо в крови у позвоночных.

*Кадмий* используется как компонент твёрдых припоев (сплавов на основе серебра, меди, цинка) для снижения их температуры плавления. Около 10 % производимого кадмия — компонент ювелирных и легкоплавких сплавов. Сплав кадмия с золотом — единственный металлический сплав зелёного цвета. Сплав кадмия с вольфрамом, рением и 0,15% урана 235 — небесно-голубого цвета был получен испанскими учёными в 1998 г. 40 % производимого кадмия используется для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы.

Кадмий идет на изготовление кадмиевых электродов, применяемых в аккумуляторах, в резервных батареях и др. Иногда кадмий применяется в экспериментальной медицине. Кадмий используется в гомеопатической медицине. В последние годы кадмий стал применяться при создании новых противоопухолевых наномедикаментов. В России в начале 1950 г. были проведены первые успешные эксперименты, связанные с разработкой противоопухолевых медикаментов на основе соединений кадмия. Кадмий используется как компонент полупроводниковых материалов и люминофоров. Кадмий очень хорошо захватывает тепловые нейтроны и служит для изготовления регулирующих стержней для атомных реакторов и в качестве защиты от нейтронов. Теплопроводность кадмия вблизи абсолютного нуля наивысшая среди всех металлов, поэтому кадмий иногда применяется для криогенной техники. Он способен поглощать нейтроны. На этом свойстве кадмия основано применение его в атомных реакторах, как регулятора скорости «горения» атомного горючего. У специалистов электрического транспорта существует выражение «медный шорох» — это истирание медных токонесущих проводов токоснимающими устройствами. Добавка кадмия к меди для таких проводов резко уменьшает их износ. Амальгаму кадмия (раствор кадмия в ртути) используют для изготовления зубных пломб.

*Ртуть* применяется в изготовлении термометров, парами ртути наполняются ртутно-кварцевые и люминесцентные лампы. Ртутные контакты служат датчиками положения. Кроме того, металлическая ртуть применяется для получения целого ряда важнейших сплавов. Ранее различные амальгамы металлов, особенно амальгамы золота и серебра, широко использовались в ювелирном деле, в производстве зеркал и зубных пломб. В тех-

нике ртуть широко применялась для барометров и манометров. Сплав ртути с таллием используется для низкотемпературных термометров. Металлическая ртуть служит катодом для электролитического получения ряда активных металлов, хлора и щелочей, в некоторых химических источниках тока (например, ртутно-цинковых), в эталонных источниках напряжения (Вестона элемент). Ртуть также иногда применяется в качестве рабочего тела в тяжело нагруженных гидродинамических подшипниках. Она используется в качестве балласта в подводных лодках, регулирования крена и дифферента некоторых аппаратов. Перспективно использование ртути в сплавах с цезием в качестве высокоэффективного рабочего тела в ионных двигателях, входит в состав некоторых биоцидных красок для предотвращения обрастания корпуса судов в морской воде. Образует со многими металлами жидкие сплавы — **амальгамы** — твёрдые расплавы металлов в ртути. Не амальгамируются лишь железо, марганец и никель, поэтому её используют для переработки вторичного алюминия и добычи золота (амальгамная металлургия). Ртутные мази используются в медицинской практике при лечении ряда кожных болезней. Ртуть-203 используется в радиофармакологии.

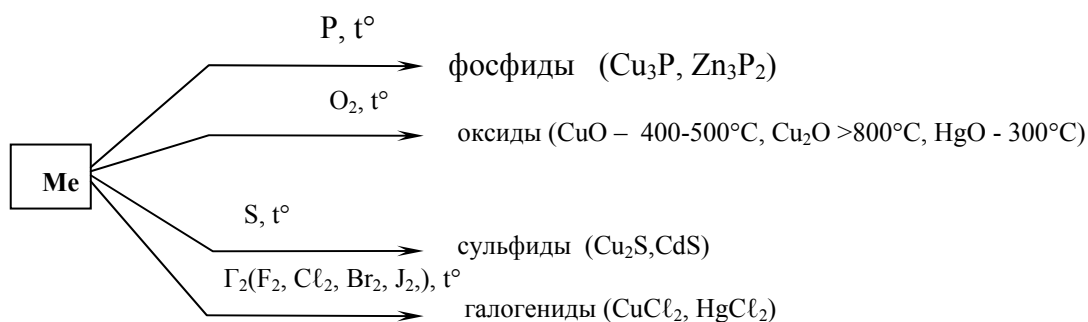
#### 4. Химические свойства

В реакциях с различными соединениями они проявляют свои основные степени окисления. В рядах  $\text{Cu} \rightarrow \text{Ag}$  и  $\text{Zn} \rightarrow \text{Hg}$  химическая активность элементов уменьшается. Ртуть из-за особой устойчивости  $6s^2$  – конфигурации, существенно отличается от этих элементов и образует два ряда соединений со степенями окисления +1 и +2. Это единственный металл, образующий катион  $\text{Hg}_2^{2+}$ , устойчивый в водном растворе.

На схеме 9 представлено взаимодействие  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ , и  $\text{Hg}(\text{Me})$  с простыми веществами.

Схема 9

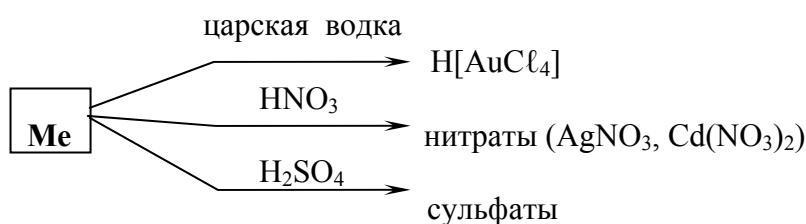
Взаимодействие элементов с простыми веществами



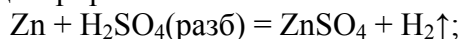
Взаимодействие этих металлов с важнейшими сложными реагентами показано на схеме 10.

Схема 10

Взаимодействие элементов со сложными веществами



**Царская водка** – смесь концентрированных кислот: 1 объёма HNO<sub>3</sub> и 3 объёмов HCl.



Так как Zn является амфотерным металлом, он взаимодействует со щёлочью по уравнению



## 5. Важнейшие соединения

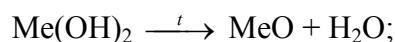
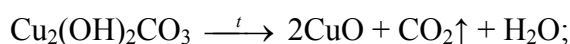
*Оксиды.* Элементы IB и IIB групп образуют следующие устойчивые оксиды (табл. 17).

**17 Основные свойства оксидов**

CuO	Ag <sub>2</sub> O	Au <sub>2</sub> O и Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnO	CdO	HgO, Hg <sub>2</sub> O
<p>рост окислительной активности соединений</p> <p>увеличение основных свойств</p>		

*Способы получения.* Оксиды меди, цинка и кадмия получают следующими методами:

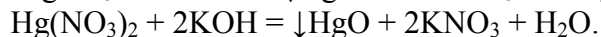
1) термическое разложение карбонатов, нитратов и гидроксидов



2) прокаливание металлов на воздухе



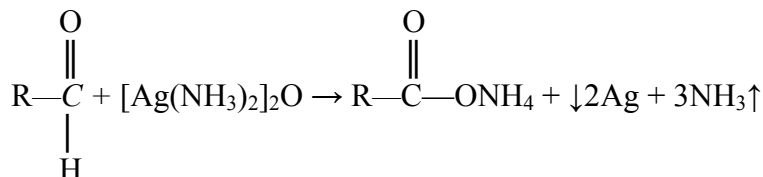
Для получения Ag<sub>2</sub>O; HgO; Hg<sub>2</sub>O используют реакции



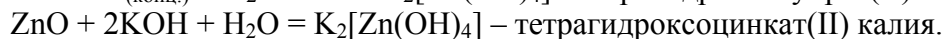
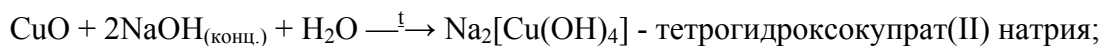
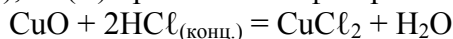
При прокаливании (140-150 °C) Au(OH)<sub>3</sub> получают Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Химические свойства.*

Окислительные свойства Ag используются в **реакции «серебряного зеркала»** (восстановление серебра альдегидами) протекающего по уравнениям



Оксиды Cu(II), Au(III), Zn(II) проявляют амфотерные свойства

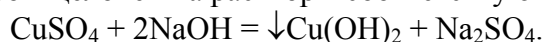




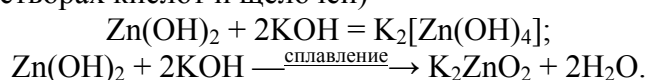
*Гидроксиды.* С увеличением радиуса атома происходит усиление основных свойств гидроксидов. Гидроксиды Ag(I), Hg(I, II) неустойчивы и разлагаются при их образовании

$$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \downarrow\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3.$$

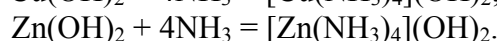
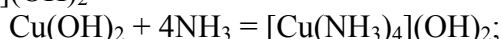
*Способы получения.* Гидроксиды Cu, Au, Zn, Cd получают действием стехиометрических количеств растворов щёлочей на растворы соответствующих солей



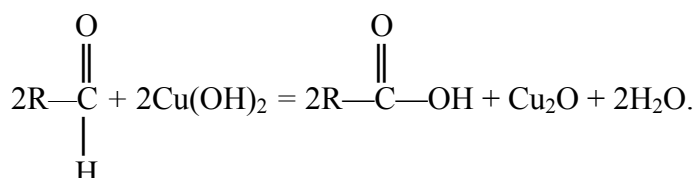
*Химические свойства.* Гидроксиды Cu, Au, Zn проявляют амфотерные свойства (они растворимы в растворах кислот и щёлочей)



Гидроксиды Cu, Au, Cd растворяются в водном растворе  $\text{NH}_3$  с образованием амминкомплексов состава  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$



$\text{Cu}^{2+}$  - сильный окислитель,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  - используется в органическом синтезе для окисления альдегидной группы



*Соли.*  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  применяются в фотографии.  $\text{AgCl}$  нерастворим не только в воде, но и в кислотах, однако хорошо растворим в водном растворе аммиака



Хлорид серебра используется в хлор-серебряно-цинковых батареях, а также для покрытий некоторых радарных поверхностей. Кроме того, хлорид серебра, прозрачный в инфракрасной области спектра, используется в инфракрасной оптике.

Монокристаллы фторида серебра используются для генерации лазерного излучения с длиной волны 0,193 мкм (ультрафиолетовое излучение).

Каждый знает, как опасен для посевов сильный град. Если даже урожай и успел созреть, побитые градом колосья будет невозможно убрать комбайном. Однако химики «нашли управу» и на стихию. Ракета, начиненная йодидом серебра, заставляет грозные тучи пролиться «мирным» дождём.

Наиболее известен  $\text{AgNO}_3$  - нитрат серебра - «ляпис», который является исходным веществом для получения других соединений серебра, применяется в медицине, в производстве несмываемых чернил.

Ацетиленид серебра (карбид) изредка применяется как мощное инициирующее взрывчатое вещество (детонаторы).

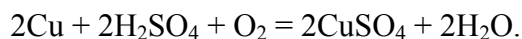
Фосфат серебра используется для варки специального стекла, используемого для дозиметрии излучений. Примерный состав такого стекла: фосфат алюминия — 42 %, фосфат бария — 25 %, фосфат калия — 25 %, фосфат серебра — 8 %.

Перманганат серебра, кристаллический тёмно-фиолетовый порошок, растворимый в воде; используется в противогазах.

$\text{AuCl}_3$  используется для получения высококачественного красного стекла («золотой рубин»), при рисовании по стеклу и фарфору, служит тонирующим агентом в фотографии.  $\text{Na}[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  успешно применяется для лечения эритематозной волчанки.

Медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) применяется при электролитическом нанесении медных покрытий, при копировании чертежей, в производстве гальванических элементов, в качестве исходного сырья для получения других соединений меди. Антисептические

свойства медного купороса используются в борьбе с насекомыми, для опрыскивания садов бордосской жидкостью. Сульфат меди получают из отходов производства цветных металлов по реакции



$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – малахит, поделочный камень, используется в ювелирном деле.

Комплекс иона меди(II) с тартрат-ионом ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ ) в щелочном растворе используют как реактив (фелингова жидкость) для определения сахара в моче при диагностике диабета.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – цинковый купорос используется в медицине, он в смеси с аммофосом (цинковое удобрение) благоприятствует быстрому накоплению биомассы растений.

$\text{ZnCl}_2$  – хлорид цинка – паяльная жидкость, используется в производстве пергамента, как исходное вещество для получения других солей цинка.  $\text{ZnS}$  – белая краска, в смеси с  $\text{BaSO}_4$  – литопон – в отличие от свинцовых белил не темнеет под действием  $\text{S}^{2-}$ .

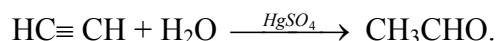
Галогениды кадмия применяются в фотографии. Самая лучшая жёлтая краска представляет собой сульфид кадмия.

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  – исходные вещества для получения различных соединений ртути.

$\text{HgCl}_2$  – сулема – как и все растворимые соли ртути – сильный яд, используется для протравливания семян, дубления кожи, получения других соединений ртути, при крашении тканей, как катализатор в органическом синтезе и как дезинфицирующее средство.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – каломель является составной частью различных мазей, используется в каломельных электродах.

$\text{HgSO}_4$  – классический катализатор процесса промышленного получения уксусного альдегида (реакция Михаила Григорьевича Кучерова (1850-1911)) из ацетилен



**Михаил Григорьевич Кучеров  
(1850-1911)**

$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{KJ}$  – реактив Несслера (Юлиус Несслер (1827-1905)) является чувствительным индикатором для открытия и определения небольших количеств аммиака.

Гремучая ртуть (соль циановой кислоты) используется в военном и горном деле.

## 6. Экологические аспекты

В результате воздействия загрязненной внешней среды при нарушении норм выращивания растений или кормления животных, а также при нарушении технологической обработки или условий хранения в пищевых продуктах могут появиться токсичные вещества. Их называют загрязнителями. К ним относятся токсичные элементы, микотокси-

ны, пестициды, антибиотики и ряд других соединений. Токсичные элементы могут попасть в опасных для человека концентрациях в пищевые продукты из сырья и в процессе технологической обработки при нарушении технологических режимов. Так, в растительном сырье они появляются при нарушении правил применения ядохимикатов, содержащих в своем составе токсичные элементы. Повышенное количество токсичных элементов в зоне промышленных предприятий, которые загрязняют воздух и воду, появляются из-за недостаточной очистки отходов производства. К токсичным элементам относят 8 элементов: *ртуть, свинец, кадмий*, мышьяк, цинк, медь, олово, железо. Наибольшую опасность из них представляют первые три. В табл. 18 приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) для этих элементов в воздухе и в питьевой воде.

**18 Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе и воде**

Элементы	Hg	Cd	Zn
Концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	0,010	0,100	6,000
Концентрация в питьевой воде, мг/дм <sup>3</sup>	0,005	0,010	0,030

*Ртуть* - весьма токсичный яд кумулятивного действия (то есть способен накапливаться в организме), кадмий тоже весьма токсичный элемент. Особенно много ртути и кадмия в старых и хищных животных, особенно в хищной рыбе (тунец). Из растительных продуктов их больше всего содержится в орехах, какао-бобах и шоколаде (до 0,01 мг/кг - ртути и до 0,2 мг/кг кадмия). Содержание кадмия увеличивается в консервах из сборной жестяной тары, так как кадмий переходит в продукты из некачественно выполненного припоя, который содержит кадмий. Нельзя хранить маринованные, соленые и кислые овощи и фрукты в оцинкованной посуде во избежание загрязнений продуктов цинком и кадмием (цинковый слой также содержит некоторое количество кадмия).

В производстве и при применении в сельском хозяйстве возможны и отравления ртутьорганическими соединениями (гранозан, меркуран). Гранозан и меркуран используются в качестве сухих протравителей зерна. Действующим началом этих соединений является высокотоксичное производное ртути этилмеркурхлорид (2 - 2,5 %). Помимо высокой токсичности, он характеризуется значительной устойчивостью во внешней среде, длительной сохраняемостью в продуктах питания и кумулятивными свойствами. Органические соединения ртути токсичнее неорганических, они легко проникают в мозговую ткань и задерживаются в ней.

Не надо хранить и готовить пищу в декоративной фарфоровой или керамической посуде, так как глазурь, особенно желтого и красного цвета, содержит соли кадмия, которые легко переходят в пищу. То же самое относится к красивым пластиковым пакетам и пластмассовой посуде.

Медь в концентрациях, ниже ПДК, вызывает окисление продуктов, особенно жиров и жировых продуктов. На первом месте в промышленных городах и районах стоит проблема загрязнения воздуха и воды.

## **VII. d-Элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева**

### **1. Общая характеристика**

К d-элементам VI группы относятся хром (Cr), молибден (Mo), вольфрам (W). Основная форма существования - металлы; тип кристаллической решетки - кубическая объемно-центрированная. В табл. 19 приведены некоторые основные характеристики d-элементов VI группы.

## 19 Основные характеристики элементов

Свойства	Cr	Mo	W
Радиус атома, нм	0,118	0,130	0,130
Потенциал ионизации, В	6,77	7,10	7,98
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,19	10,22	19,35
Температура плавления, °С	1890	2620	3420
Электронная структура валентных подуровней	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>4</sup>
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +6	+2, +3, +4, +5, +6	+2, +3, +4 +5, +6

**Хром.** В 1766 г. в окрестностях Екатеринбурга был обнаружен минерал, который получил название «сибирский красный свинец» (PbCrO<sub>4</sub>). Современное название — крокоит. В 1797 г. французский химик Луи Никола Воклен (1763-1829) выделил из него новый тугоплавкий металл (скорее всего Воклен получил карбид хрома).



**Луи Никола Воклен (1763-1829)**

Название хром получил от греч. χρῶμα — цвет, краска — из-за разнообразия окраски своих соединений.

**Молибден** — ковкий металл серебристо-белого цвета (рис. 46). Название происходит от греч. μόλυβδος, означающего «свинец». Оно дано из-за внешнего сходства молибденита (MoS<sub>2</sub>), минерала из которого впервые удалось выделить оксид молибдена, со свинцовым блеском (PbS). Вплоть до XVIII в. молибденит не отличали от графита и свинцового блеска, эти минералы носили общее название «молибден».



Рис. 46. Внешний вид молибдена

*Вольфрам.* Название Wolframium перешло на элемент с минерала вольфрамит, известного ещё в XVI в. под названием «волчья пена» — «Spuma lupi» на латыни, или «Wolf Rahm» по-немецки. Название было связано с тем, что вольфрам, сопровождая оловянные руды, мешал выплавке олова, переводя его в пену шлаков («пожирает олово как волк овцу»). В настоящее время в США, Великобритании и Франции для вольфрама используют название «tungsten» (швед. *tung sten* — «тяжёлый камень»).

## 2. Нахождение в природе и получение

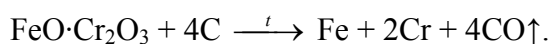
*Хром* относится к довольно распространённым элементам. Основным природным соединением хрома является хромистый железняк –  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

*Молибден.* Природа богата молибденом, содержание в земной коре  $3 \cdot 10^{-4} \%$  по массе. В свободном виде молибден не встречается. Известно около 20 минералов молибдена. Важнейшие из них: молибденит  $\text{MoS}_2$ , повеллит  $\text{CaMoO}_4$ , молибдит  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ .

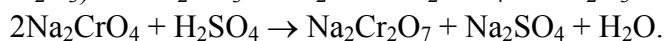
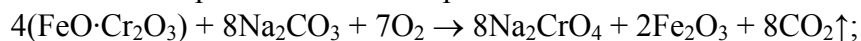
*Вольфрам* встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных оксидом вольфрама(VI)  $\text{WO}_3$  с оксидами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Промышленное значение имеют вольфрамит (вольфрамат железа и марганца  $n\text{FeWO}_4 \cdot m\text{MnWO}_4$  — соответственно, ферберит и гюбнерит) и шеелит (вольфрамат кальция  $\text{CaWO}_4$ ). Вольфрамовые минералы обычно вкраплены в гранитные породы.

*Способы получения.* В свободном состоянии хром, молибден, вольфрам получают переработкой природных соединений, конечными продуктами которой являются оксиды  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ .

Поскольку хром используют в больших количествах для легирования сталей, обычно выплавляют феррохром, который получают восстановлением хромистого железняка

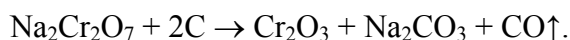


Получение чистого хрома основано на реакциях

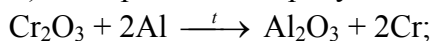


раствор

При концентрировании раствора выделяется дихромат натрия, который восстанавливают углём



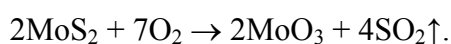
Карбонат натрия отделяют от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  растворением в воде. При получении чистого хрома углеродом восстанавливать нельзя, так как образуются карбиды хрома.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  восстанавливают **алюмотермически** (способ получения металлов, восстановлением их оксидов металлическим алюминием) или кремнием в присутствии  $\text{CaO}$



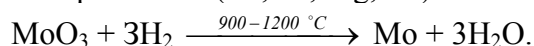
Оксид кальция добавляют для предотвращения образования силикатов хрома.

Чистый металлический хром в виде блестящего плотного осадка получают при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI)  $\text{CrO}_3$  ( $\cong 25 \%$ ) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\cong 0,2 \%$ ).

Молибденовые и вольфрамовые руды обогащают флотацией, гравитационным, электростатическими и магнитным методами. Концентраты перерабатывают пиро- или гидрометаллургически. В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают



MoO<sub>3</sub> можно получить также гидрометаллургически, который потом восстанавливают водородом или металлотермически (Ca, Al, Mg, Zn)



Mo выделяется в виде порошка. При получении крупных заготовок молибдена применяют дуговую плавку в вакууме.

### 3. Применение

Наиболее широкая область применения Cr, Mo, W - металлургия, где эти металлы используются в качестве важнейших легирующих компонентов, а также в производстве специальных сортов сталей и сплавов, придавая высокую коррозионную стойкость, износоустойчивость, твёрдость и жаропрочность.

*Хром* широко используется для **хромирования** - получения гальванических покрытий из хрома, защищающих конструкции из другого металла от коррозии. Интересно, что электролит ванны хромирования должен содержать не Cr<sup>+3</sup>, а хромовую кислоту, то есть CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ион. Хромовые покрытия бывают двух видов: декоративные и твёрдые. В декоративных покрытиях (часы, дверные ручки и т.д.) слой хрома наносится на подслои другого металла - никеля или меди, которые защищают металл от коррозии; тонкий слой хрома (0,0002 - 0,005 мм) придаёт изделию красивый вид. В твёрдых покрытиях хром наносят на сталь значительно более толстым слоем приблизительно до 0,1 мм, но без подслоев. Такие покрытия повышают твёрдость и износостойкость стали, уменьшают коэффициент трения. Стали с содержанием более 13 % хрома почти не ржавеют и применяются для изготовления подводных частей кораблей, для постройки корпусов подводных лодок. Хром применяется для производства сплавов: хром-30 и хром-90, незаменимых для производства сопел мощных плазмотронов и в авиакосмической промышленности.

Интерес к *молибдену* появился после того, как была разгадана тайна большой остроты самурайских мечей, которые содержат в себе молибден. Начало разгадки положил в 30-годах прошлого столетия выдающийся русский металлург Павел Петрович Аносов (1799-1851). Добавка к броневой стали 1,5 - 2 % Mo делает её непробиваемой для снарядов. Около 80 % всего добываемого молибдена расходуется на производство специальных сортов стали. Молибден - материал электровакуумной техники. Молибден и вольфрам находятся в электрических лампочках и в электронных лампах. Из сплава молибдена с танталом изготавливают лабораторную посуду, применяемую в химических лабораториях вместо платиновой. Молибден используется для легирования сталей, как компонент жаропрочных и коррозионных сплавов. Молибденовая проволока (лента) служит для изготовления высокотемпературных печей, вводов электрического тока в лампочках. Соединения молибдена — сульфиды, оксиды, молибдаты — являются катализаторами химических реакций, пигментами красителей, компонентами глазурей. Гексафторид молибдена применяется при нанесении металлического молибдена на различные материалы. Он входит в состав микроудобрений. Радиоактивные изотопы <sup>93</sup>Mo и <sup>99</sup>Mo — изотопные индикаторы. Чистый монокристаллический молибден используется для производства зеркал для мощных газодинамических лазеров.

*Вольфрам* используют в качестве электродов для аргоно-дуговой сварки. Сплавы вольфрама, ввиду его высокой температуры плавления, получают методом порошковой металлургии. Сплавы, содержащие вольфрам, отличаются жаропрочностью, кислотостойкостью, твёрдостью и устойчивостью к истиранию. Из них изготавливают хирургические инструменты (сплав «амалой»), оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей, контейнеры для хранения радиоактивных веществ. Вольфрам — важный компонент лучших марок инструментальных сталей. Сплав вольфрама с 16 % кобальта по твёрдости приближается к алмазу.

Все большее практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo, W и элементы подгруппы железа (керамика + металл) назы-

ваемые **керметами**. Керметы получают спеканием смесей порошков металлов и неметаллических компонентов тугоплавких оксидов, карбидов, боридов и др. Эти материалы сочетают в себе тугоплавкость, твёрдость и жаростойкость керамики с проводимостью, пластичностью и другими свойствами металлов.

#### 4. Химические свойства

В ряду напряжений Cr, Mo, W стоят перед водородом, но мало активны при обычных условиях, мало подвержены коррозии благодаря образованию на поверхности тонкой прочной пленки оксидов. С повышением температуры и при удалении защитной пленки они способны взаимодействовать со многими элементами. В ряду Cr → Mo → W химическая активность понижается. По большинству физических и химических свойств Mo и W более схожи между собой и несколько отличаются от Cr. Реакции Cr, Mo и W с некоторыми простыми и сложными веществами представлены на схемах 11 и 12.

Схема 11

Взаимодействие d-элементов VI группы с простыми веществами

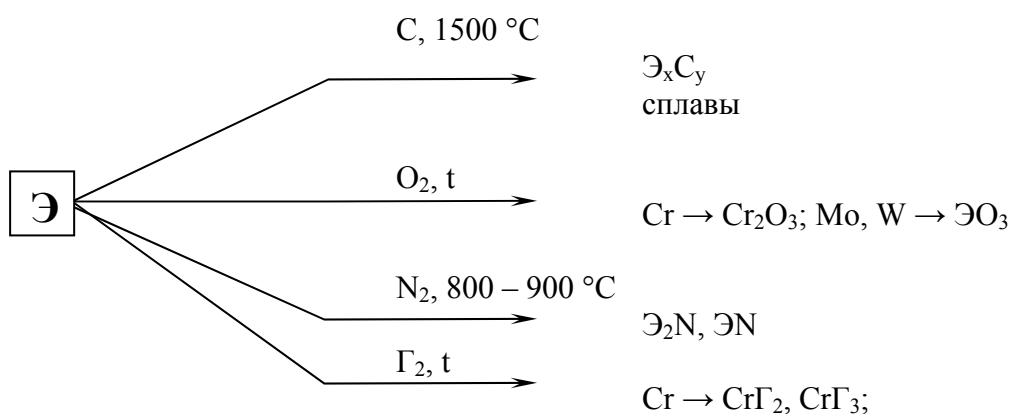
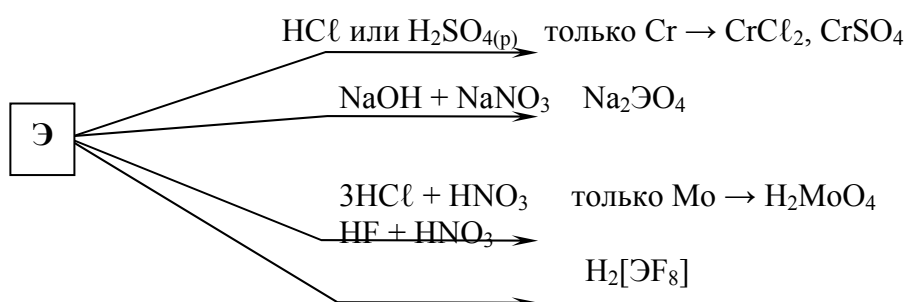
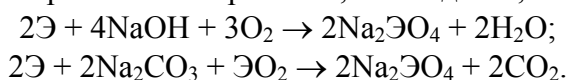


Схема 12

Взаимодействие d-элементов VI группы со сложными веществами



В присутствии окислителей Cr, Mo, W взаимодействуют со щелочами и карбонатами щелочных металлов с образованием хроматов, молибдатов, вольфраматов



## 5. Важнейшие соединения

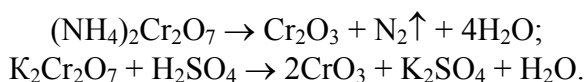
В бинарных соединениях Cr, Mo и W проявляют все степени окисления от 0 до +6, однако наиболее устойчивы у Cr — +3 и +6, Mo — +4 и +6 и W — +6. Соединения в высших степенях, окисления ковалентны и имеют кислотный характер.

*Оксиды.* С кислородом Cr, Mo, W при высоких температурах образуют различные оксиды, в которых проявляют основные степени окисления (табл. 20).

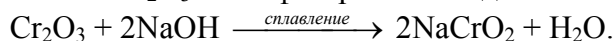
**20 Основные свойства оксидов**

Степени окисления элемента		Cr	Mo	W
+6		CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
		← усиление кислотных свойств →		
+3		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
+2		CrO		

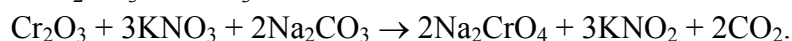
Все оксиды при обычных условиях - твёрдые вещества, наиболее устойчивы из них Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>, которые могут быть получены непосредственным взаимодействием металлов с кислородом. Другие оксиды получаются в различных химических процессах: при разложении кислородосодержащих соединений, при восстановлении или окислении других оксидов



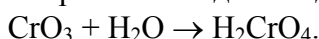
*Химические свойства.* Оксиды элементов в низшей степени окисления - сильные восстановители и проявляют основной характер. С увеличением степени окисления усиливаются кислотные свойства. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — амфотерный оксид



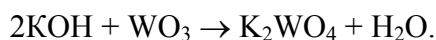
В щёлочной среде Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> окисляется в Cr<sup>+6</sup>. Например, при сплавлении со смесью KOH и KClO<sub>3</sub> или Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и KNO<sub>3</sub>



CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> — типичные кислотные оксиды — сильнейшие окислители. CrO<sub>3</sub> — единственный хорошо растворимый в воде оксид, образующий хромовую кислоту



MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> плохо растворимы в воде и их кислотная природа проявляется при растворении в щёлочах



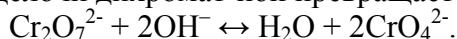
*Соли.* Хром, молибден, вольфрам образуют много соединений с S, N, C, Si, B и другими неметаллами. Большинство этих соединений нестехиометричны (бертоллиды) и их составы не соответствуют определенной степени окисления. Карбиды, силициды, бориды имеют высокую твёрдость, тугоплавкость, химически стойкие.

Ионы Cr<sup>2+</sup> в растворе легко окисляются, эта большая восстановительная активность Cr<sup>2+</sup> используется для поглощения кислорода.

Известно много соединений Cr<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup> — это прежде всего H<sub>2</sub>ЭO<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>Э<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и соответствующие им соли. Хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и дихромовая H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - кислоты средней силы, существуют только в водных растворах. В кислой среде жёлтый хромат-ион переходит в оранжевый дихромат-ион



и наоборот, под действием щёлочи дихромат-ион превращается в хромат-ион



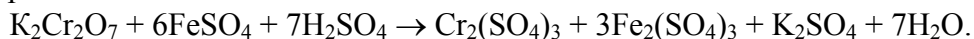


Продуктами восстановления  $\text{Cr}^{6+}$  являются производные  $\text{Cr}^{3+}$ . В нейтральной среде образуется  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

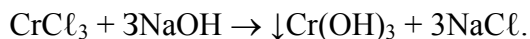


в щёлочной — гидроксохромиты.

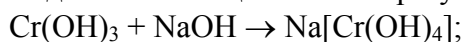
Хроматы в щёлочной среде являются менее энергичными окислителями, чем дихроматы в кислой среде. Наибольшая окислительная активность дихроматов проявляется в кислой среде



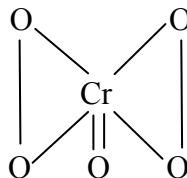
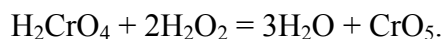
*Гидроксиды.* Гидроксид хрома ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) осаждается из растворов солей  $\text{Cr}^{3+}$  в виде зеленовато-серого студенистого осадка



$\text{Cr}(\text{OH})_3$  амфотерен, при взаимодействии со щёлочами образует гидроксохромиты



Для всех элементов подгруппы хрома характерно образование пероксидных соединений при взаимодействии с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Пероксид  $\text{CrO}_5$ , имеющий строение  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ , образуется в кислой среде по уравнению



*Применение.* Многие соединения хрома применяются как окислители:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  или восстановители (соли  $\text{Cr}^{+3}$ ) в различных химических производствах, в качестве абразивных материалов, катализаторов. Дихроматы калия, натрия, аммония применяют для дубления кожи, в производстве спичек, красок, взрывчатых веществ. Хромокалиевые квасцы  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и сульфат хрома(III)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  применяют как протраву при окрашивании тканей, для дубления кож, окраски керамики. Многие соединения хрома используются для приготовления масляных красок:  $\text{PbCrO}_4$  – «жёлтый крон»,  $\text{SrCrO}_4$  – «стронциановый жёлтый».

Древесину делают более стойкой, пропитывая её специальными растворами, в состав которых входят смеси хроматов (дихроматов) и  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  и т.д. Пропитка во много раз увеличивает стойкость древесины к действиям грибков, насекомых, пламени.

Оксид хрома(III) используется для изготовления хромистых кирпичей хромомagneзитов, применяемых в рабочем пространстве металлургических печей и других металлургических устройствах. Оксид хрома(VI) применяется как компонент электролитов хромирования. «Хромовая смесь» — смесь равных объёмов насыщенного на холоду раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — используется для мытья химической посуды и требует осторожного с ней обращения, так как обладает очень сильным окислительным действием из-за образования пероксидов.

$\text{MoS}_2$  - полупроводниковый материал, он применяется для изготовления термоэлементов с высоким КПД, используется как твёрдая смазка движущихся электрических контактов, деталей, работающих при повышенной температуре.

Молибдат аммония — важный компонент микроудобрений. Оксиды  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  используются в производстве керамики и эмалей. Соли молибденовой кислоты применяются как катализаторы, добавляются в дубильные растворы.

Вольфрамовые бронзы используются как полупроводниковые материалы. Фосфорно-вольфрамовая гетерополикислота применяется для производства лаков и ярких, устой-

чивых на свету красок. Раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  придает тканям огнестойкость и водонепроницаемость, а вольфраматы щёлочно-земельных металлов, кадмия и редкоземельных элементов применяются при изготовлении лазеров и светящихся красок. Многие соединения Cr, Mo, W применяются в качестве катализаторов. Молибден и вольфрам — сугубо стратегические материалы — являются легирующими металлами для производства сталей. Их производство резко возросло в периоды I и II Мировых войн.

## VIII. d-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева

### 1. Общая характеристика

К d-элементам VII группы относятся марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re). В табл. 21 приведены некоторые основные свойства этих элементов.

**21 Основные характеристики элементов**

Свойства	Mn	Tc	Re
Радиус атома, нм	0.132	0,136	0,137
Потенциал ионизации, В	7.435	7.278	7.880
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7.440	11.487	21.030
Температура плавления, °С	1244	2200	3180
Электронная структура валентных подуровней	$ns^2(n-1)d^5$		
Степени окисления в соединениях	+2, +3, +4, +6, +7	+2, +4, +6, +7	+2, +3, +4 +6, +7

*Марганец* (Mn, лат. *Manganum*, *манганум*, в составе формул по-русски читается как *марганец*, твёрдый, хрупкий металл светло-серого цвета (рис. 47А).

*Технеций* — серебристо-коричневый металл. Самый лёгкий элемент, не имеющий стабильных изотопов (рис. 47Б).

*Рений* — плотный, серебристо-белый металл (рис. 47В).



А



Б



В

Рис. 47. Внешний вид: А – марганца; Б – технеция; В - рения

## 2. Нахождение в природе и получение

Одно из основных соединений марганца – пиролюзит – был известен в древности как чёрная магнезия и использовался при варке стекла для его осветления. Его считали разновидностью магнитного железняка, а тот факт, что он не притягивается магнитом, известный естествоиспытатель и писатель древнего Рима Плиний Старший объяснил женским полом чёрной магнезии, к которому магнит «равнодушен». В 1774 г. шведский химик Шееле показал, что в руде содержится неизвестный металл. Он послал образцы руды своему другу Юхану Гану (1745-1818), который нагревая в печи пиролюзит с углем, по-

лучил металлический марганец. В начале 19 в. для него было принято название «манганум» (от немецкого Manganerz – марганцевая руда).



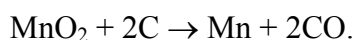
## Юхан Ган (1745-1818)

Основной минерал пиролюзит ( $MnO_2$ ), содержит до 63,2 % марганца. В чистом виде в природе марганец не встречается. Марганец — 14 элемент по распространённости на Земле, а после железа — второй тяжёлый металл, содержащийся в земной коре (0,03 % от общего числа атомов земной коры). Сопутствует железу во многих его рудах, однако встречаются и самостоятельные месторождения марганца. Марганец, рассеянный в горных породах вымывается водой и уносится в Мировой океан. Его содержание в морской воде незначительно ( $10^{-7}$ — $10^{-6}$  %), но в глубоких местах океана его концентрация возрастает до 0,3 % вследствие окисления растворённым в воде кислородом. При этом образуется нерастворимый в воде оксид марганца(IV), который в гидратированной форме ( $MnO_2 \cdot xH_2O$ ) опускается в нижние слои океана, формируя так называемые **железо-марганцевые конкреции**, в которых количество марганца может достигать 45 % (также в них имеются примеси меди, никеля, кобальта). Марганцевые конкреции, которые находятся на дне центральной котловины Тихого Океана содержат Mn, Co и Ni. На  $1\text{ м}^2$  до 10 кг таких конкреций. Считают, что эти крупные месторождения марганца бактериального происхождения. Такие конкреции могут стать в будущем источником марганца для промышленности. Марганец в природе содержится в листьях свёклы — до 0,03 %, а также большие его количества содержатся в организмах рыжих муравьёв — до 0,05 %. Некоторые бактерии содержат до нескольких процентов марганца.

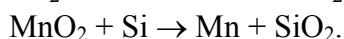
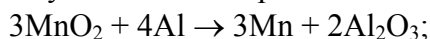
*Технеций* в земной коре не встречается. Он был получен при бомбардировке ядер атомов молибдена ядрами дейтерия. Это первый элемент, полученный искусственным путём, отсюда и его название.

*Рений* — один из редчайших элементов земной коры. По геохимическим свойствам он схож со своими гораздо более распространёнными соседями по периодической системе — молибденом и вольфрамом. Поэтому в виде малых примесей он входит в состав минералов этих элементов. Основным источником рения служат молибденовые руды некоторых месторождений, где его извлекают как попутный компонент. Единственное в мире месторождение рения обнаружено в 1992 г. на вулкане Кудрявый, остров Итуруп, Южно-Курильские острова (Россия). Рений находится в форме минерала  $ReS_2$ , со структурой, аналогичной  $MoS_2$ .

*Способы получения.* Первый металлический марганец получен при восстановлении пиролюзита древесным углём



В настоящее время марганец получают алюмотермически и силикотермически



Плотный и наиболее чистый марганец с содержанием до 99,98 % получают электролизом растворов солей при определенном значении pH. Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то выплавляют не чистый Mn, а ферромарганец, который используется как легирующая добавка.

Технеций получают из радиоактивных отходов химическим способом. Кроме того, технеций образуется при спонтанном делении изотопов  $^{282}\text{Th}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и может накапливаться в реакторах.

Рений получают при переработке сырья с очень низким содержанием целевого компонента (в основном это медное и молибденовое сульфидное сырье). Основные методы выделения из растворов и очистки рения — экстракционные и сорбционные.

### 3. Применение

Из всех d-элементов VII группы наибольшее применение находит марганец. Он содержится во всех видах стали и чугуна, используется как "раскислитель" для поглощения растворенного кислорода, а также для очистки стали от сернистых и фосфорных соединений при выплавке. В больших количествах используют марганцовистую сталь (от 0,3 до 14 % Mn). Введение до 12-13 % Mn в сталь (так называемая сталь Гадфильда), иногда в сочетании с другими легирующими металлами, сильно упрочняет сталь, делает её твёрдой и сопротивляющейся износу и ударам. Такая сталь используется для изготовления шаровых мельниц, землеройных и камнедробильных машин, броневых элементов и т. д. В «зеркальный чугун» вводится до 20 % Mn. Из сплавов Гейслера (Al-Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты. Марганцевая бронза (Mn с Cu) не уступает по свойствам стали. Может закаляться как сталь и намагничиваться, хотя ни марганец, ни медь не обнаруживают магнитных свойств.

Большое число нежелезных сплавов - манганины. «Новые» манганины содержат до 60 % чистого марганца. Нормальный манганин (11-15 % Mn; 2,5-3,5 % Ni; 86 % Cu и примеси Si, Fe) имеет высокое электросопротивление и малую термоЭДС и в паре с медью этот сплав пригоден для изготовления катушек сопротивления. Манганин меняет сопротивление в зависимости от давления, под которым находится сплав, и используется при изготовлении манометров, измеряющих давление в 15-20 тысяч атмосфер. Марганец входит в состав бронзы и латуни.

Марганец - биоэлемент, в ничтожных количествах необходим для нормального развития организмов; растения на почвах, лишенных марганца, не растут. В крови человека и большинства животных содержание марганца равно  $0,012 \text{ мг/дм}^3$ . Марганец ускоряет образование антител, нейтрализующих вредное действие чужеродных белков. Марганец оказывает влияние на рост, образование крови и функции половых желёз. Некоторые бактерии содержат до нескольких процентов марганца.

Технеций используют как антикоррозионный металл для железа и малоуглеродистых сталей; небольшие количества соединений технеция инактивируют поверхность железа до 250 °С. Используется в медицине для контрастного сканирования желудочно-кишечного тракта при диагностике гастроэзофагеальной рефлюксной болезни (ГЭРБ) и рефлюкс-эзофагита посредством меток. Но широкому применению пертехнатов препятствует радиоактивность Tc.

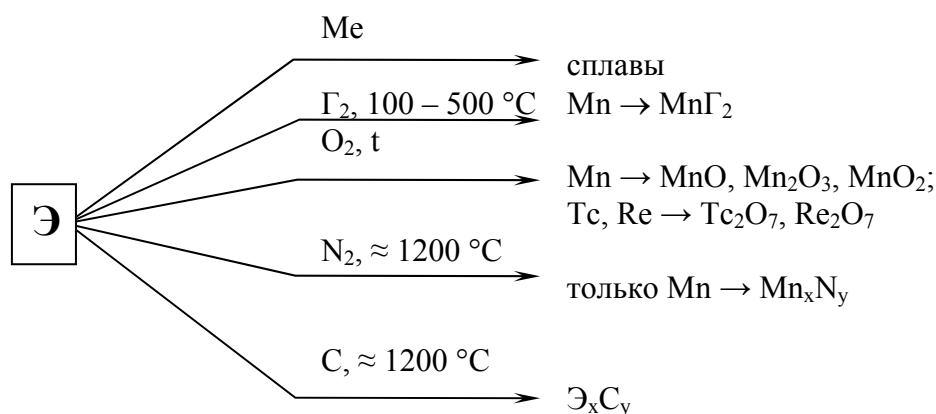
Важнейшие свойства рения, определяющие его применение: очень высокая температура плавления, устойчивость к химическим агентам, каталитическая активность (в этом он близок к элементам подгруппы платины). Рений очень ценен для электротехнической промышленности, нити электроламп из рения долговечнее вольфрамовых. Рений входит в состав сплавов, являющихся конструкционным материалом в атомной, авиационной и космической технике, применяется в качестве катализаторов в нефтехимической промышленности.

#### 4. Химические свойства

В ряду стандартных электродных потенциалов марганец стоит до водорода, технеций и рений — после водорода. Активность металлов усиливается при нагревании или измельчении и понижается от Mn к Re. При переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость соединений высшей степени окисления и склонность к образованию кислотных оксидов и кислот. Устойчивость соединений с низшими степенями окисления (+2, +3, +4) от Mn к Re снижается, а с высшими (+6, +7) растёт, поэтому соединения  $Mn^{+6}$  и  $Mn^{+7}$  — сильные окислители, а соединения Tc и Re в низших степенях окисления - хорошие восстановители. Взаимодействие d-элементов VII группы с некоторыми простыми веществами представлены на схеме 13.

Схема 13

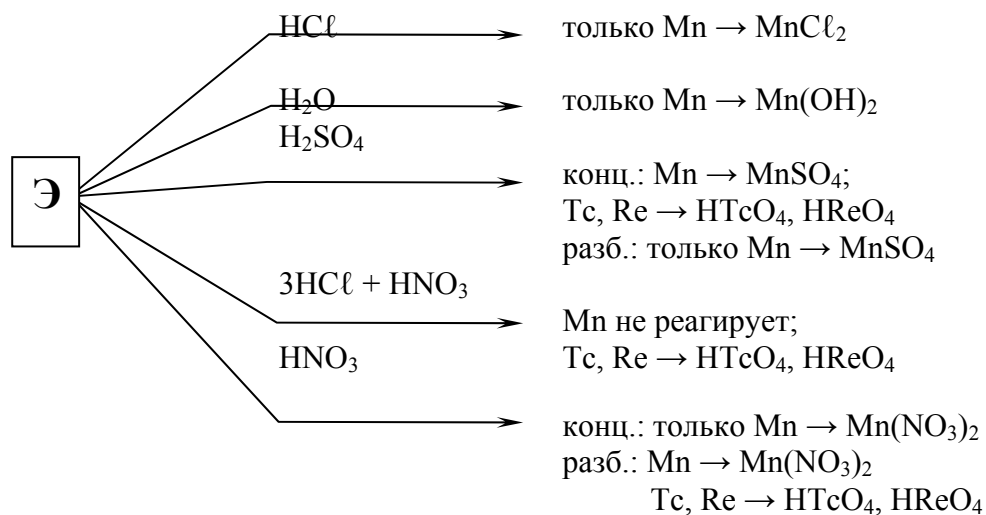
Взаимодействие d-элементов VII группы с простыми веществами

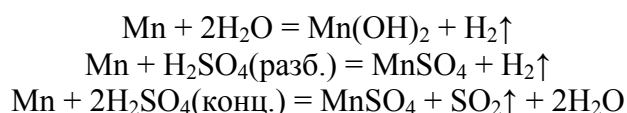


На схеме 14 представлены взаимодействия этих элементов со сложными веществами.

Схема 14

Схема взаимодействия элементов со сложными веществами





## 5. Важнейшие соединения

*Оксиды.* В соединениях с кислородом марганец и рений проявляют все возможные для них степени окисления. Оксидов технеция очень мало. Основные свойства оксидов представлены в табл. 21.

**21 Основные свойства оксидов**

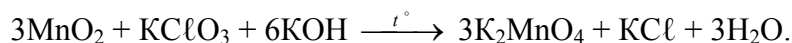
Степени окисления элементов	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Mn	MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>		MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Re	ReO·H <sub>2</sub> O	Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	ReO <sub>2</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ReO <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
← усиление основных свойств и восстановительной активности			усиление кислотных свойств и окислительной активности →			

Все оксиды – твёрдые вещества, за исключением жидкости Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Устойчивость основных оксидов ЭО, Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ЭО<sub>2</sub> от Mn к Re уменьшается, а кислотных — Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ЭО<sub>3</sub> и Э<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - увеличивается. Все оксиды — нестехиометричные соединения, за исключением Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и они являются полупроводниками.

Оксиды элементов в степенях окисления +3 и выше являются энергичными окислителями



При действии сильных окислителей оксиды могут окисляться сами



При взаимодействии KMnO<sub>4</sub> с холодной концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> протекает реакция



Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - марганцевый ангидрид обладает чрезвычайно сильными окислительными свойствами. Так спирт при соприкосновении с ним воспламеняется (опыт «волшебная палочка»).

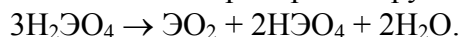
*Гидроксиды.* Гидроксиды металлов в степенях окисления +2, +3, +4 мало растворимы в воде, основного характера, часто переменного состава (MnO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O). Mn(OH)<sub>2</sub> - основание средней силы, выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей Mn<sup>2+</sup>.

Гидроксиды металлов в степенях окисления +6 и +7 - типичные кислоты, хорошо растворимы в воде. HMnO<sub>4</sub> - сильная кислота и сила кислот в водных растворах убывает в ряду HMnO<sub>4</sub>, HTcO<sub>4</sub>, HReO<sub>4</sub>. В свободном виде выделена только технециевая кислота.

Кислоты H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> и HMnO<sub>4</sub> нестойкие и при получении мгновенно разлагаются



В водных растворах кислоты H<sub>2</sub>ЭO<sub>4</sub> диспропорционируют по схеме



*Соли.* В состав солей Mn, Tc, Re могут входить и в виде катионов (в низших степенях окисления – MnSO<sub>4</sub>), и в виде анионов соответствующих кислот (высшие степени

окисления –  $\text{KMnO}_4$ ). Соли  $\text{Mn}^{2+}$  под действием окислителей легко превращаются в соединения Mn более высоких степеней окисления



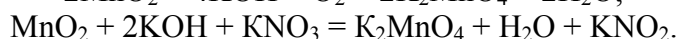
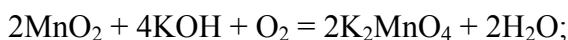
Разбавленные растворы солей  $\text{Mn}^{2+}$  бесцветны. При добавлении к этим растворам  $\text{NaHCO}_3$  выпадает белый осадок карбоната марганца  $\text{MnCO}_3$ , который удобно использовать для приготовления других солей  $\text{Mn}^{2+}$  действием соответствующих кислот



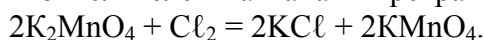
Большинство солей Mn, Tc и Re, как катионного, так и анионного типа, хорошо растворимы в воде. Манганаты ярко-зелёного цвета, устойчивы только в щёлочном растворе, в нейтральной и кислой средах они диспропорционируют



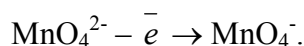
Манганаты получают сплавлением  $\text{MnO}_2$  со щёлочью в присутствии кислорода или других окислителей



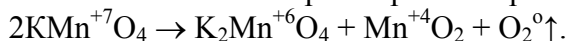
При действии сильных окислителей манганаты превращаются в перманганаты



Это один из способов получения  $\text{KMnO}_4$  – наиболее распространённого соединения марганца — **перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ )** – калиевая соль марганцевой кислоты в кристаллическом состоянии — это чёрное вещество, его растворы имеют красно-фиолетовую окраску, причем уже ничтожные концентрации ионов  $\text{MnO}_4^-$  дают заметную окраску. В промышленности перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ) получают электрохимическим окислением манганата



Перманганаты - сильные окислители. При нагревании разлагаются



## 6. Применение

$\text{MnO}_2$  применяется в гальванических элементах типа Лекланше, в батарейках карманных фонарей, при получении хлора, в приготовлении каталитических смесей, глазурей и эмалей.  $\text{KMnO}_4$  - в медицине как антисептическое средство, при аналитических исследованиях, для получения хлора, кислорода. Красивый Уральский родонит ( $\text{MnSiO}_3$ ) украшает станцию метро "Маяковская". Этим розовым камнем облицованы здания в Ереване. Ценные изделия из родонита хранятся в Петербурге.

Соединения марганца входят в состав ускорителей «высыхания» масляной краски (на самом деле масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха и полимеризуется). Соединения марганца также широко используются как в тонком органическом синтезе ( $\text{MnO}_2$  и  $\text{KMnO}_4$  в качестве окислителей), так и промышленном органическом синтезе (компоненты катализаторов окисления углеводородов, например, в производстве терефталевой кислоты окислением п-ксилола, окисление парафинов в высшие жирные кислоты). Надо помнить, что соединения марганца относятся к загрязнителям 2 класса опасности, то есть высокоопасные вещества. ПДК соединений марганца в атмосфере  $10 \text{ мг/м}^3$ . Это накладывает определенные требования на сохранение чистоты окружающей среды при использовании соединений марганца.

Пертехнаты (соли технециевой кислоты  $\text{HTcO}_4$ ) обладают антикоррозионными свойствами, так как ион  $\text{TcO}_4^-$ , в отличие от ионов  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{ReO}_4^-$ , является самым эффективным ингибитором коррозии для железа и стали. С химической точки зрения технеций и его соединения малотоксичны. Опасность технеция вызывается его радиотоксичностью. Технеций при введении в организм попадает почти во все органы, но в основном задерживается в желудке и щитовидной железе. Поражение органов вызывается его  $\beta$ -излучением.

Соединения рения применяются в качестве катализаторов в нефтехимической отрасли и в тонком органическом синтезе.

«Железо – пока основа металлургии, машиностроения, путей сообщения, судостроения, транспорта»  
А.Е. Ферсман

## IX. Элементы подгруппы железа

### 1. Общая характеристика

К переходным металлам относятся d-элементы VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева это элементы подгруппы железа (Fe, Co, Ni) и платиновые элементы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Их общее название объясняется тем, что они занимают промежуточное положение между начинающими каждый период s-элементами и заканчивающимися его p-элементами. Первые три элемента (Fe, Co, Ni) и элементы подгруппы платины близки по своим свойствам, что объясняется, в первую очередь их происхождением (геохимически). Железо, кобальт, никель составляют ядро Земли, а уральская платина – это платина, содержащая все остальные элементы этой подгруппы. Поэтому все d-элементы VIII группы делят на два семейства: железа и платиновых металлов. Рассмотрим более подробно семейство железа. В табл. 22 приведены некоторые основные характеристики элементов подгруппы железа.

22 Некоторые свойства Fe, Co, Ni

Свойства	Fe	Co	Ni
Радиус атома, нм	0,126	0,125	0,124
Потенциал ионизации, В	7,89	7,87	7,64
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,87	8,84	8,90
Температура плавления, °С	1539	1494	1455
Электронная структура валентных подуровней	4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>
Степени окисления	+2, +3, +6	+2, +3	+2, +3, +4
Открытие	известно с древних времён	1735 г. Георг Брандт (1694-1768)	1751 г. Аксель Кронстедт (1722-1765)



Георг Брандт (1694-1768)



Аксель Кронстедт (1722-1765)



*Железо* — один из самых распространённых в земной коре металлов (второе место после алюминия), серебристо-белый, ковкий металл с высокой химической реакционной способностью: железо быстро корродирует при высоких температурах или при высокой влажности воздуха. В чистом кислороде железо горит, а в мелкодисперсном состоянии самовоспламеняется на воздухе. На самом деле железом обычно называют его сплавы с малым содержанием примесей (до 0,8 %), которые сохраняют мягкость и пластичность чистого металла. Железо редко встречается в природе в чистом виде, чаще, в составе железо-

никелевых метеоритов. В частности древнегреческое слово *сидерос* (*σίδηρος*) для железа и латинское *sidus*, означающее «звезда», вероятно, имеют общее происхождение.

Название химического элемента *кобальт* происходит от немецкого *Kobold* — домового, гнома. Руда, содержащая кобальтовые минералы, получила у горняков имя горного духа Кобольда. В 1735 г. шведский минералог Бранд сумел выделить из этого минерала неизвестный ранее металл, который и назвал кобальтом (рис. 48). Он выяснил также, что соединения именно этого элемента окрашивают стекло в синий цвет — этим свойством пользовались ещё в древних Ассирии и Вавилоне.



Рис. 48. Внешний вид кобальта

*Никель* (англ., франц. и нем. Nickel) открыт в 1751 г. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную руду и применялась в стекловарении для окраски стёкол в зелёный цвет. Все попытки получить из этой руды медь оказались неудачными, в связи с чем в конце XVII в. руда получила название купферникель (Kupfernickel), что приблизительно означает «дьявольская руда». Руду эту (красный никелевый колчедан NiAs) в 1751 г. исследовал шведский минералог Кронстедт. Ему удалось получить зелёный оксид и путем восстановления последнего — новый металл, названный никелем. Когда получили металл в более чистом виде, установили, что по своим свойствам никель (рис. 49) похож на железо; более подробно никель изучали многие химики, начиная с Пруста.



Рис. 49. Внешний вид никеля

## 2. Нахождение в природе и получение

В земной коре железо распространено достаточно широко — на его долю приходится около 4,1 % массы земной коры (четвёртое место среди всех элементов, второе среди металлов). В мантии и земной коре железо сосредоточено главным образом в силикатах, при этом его содержание значительно в основных и ультраосновных породах, и мало — в кислых и средних породах. Известно большое число руд и минералов, содержащих железо. Наибольшее практическое значение имеют красный железняк (гематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; содержит до 70 % Fe), магнитный железняк (магнетит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; содержит 72,4 % Fe), бурый железняк или лимонит (соответственно  $\text{FeOOH}$  и  $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), а также шпатовый железняк (сидерит, карбонат железа(II),  $\text{FeCO}_3$ ; содержит около 48 % Fe). В природе также широко распространены сульфиды железа — **пирит (серный, железный колчедан)** —  $\text{FeS}_2$  и пирротин — они не являются железной рудой, так как чугун из них получается низкого качества из-за наличия серы. Пирит используют для получения серной кислоты, а пирротин часто содержит никель и кобальт. Железо встречается в свободном состоянии только в метеоритах. Железо в виде оксида содержится в гидротермальных источниках. Оксиды железа окрашивают воду в бурый цвет (рис. 50).

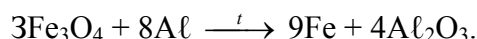
Массовая доля *кобальта* в земной коре  $4\cdot 10^{-3}\%$ . Кобальт входит в состав минералов: каролит  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , линнеит  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , кобальтин  $\text{CoAsS}$ , сферокобальтит  $\text{CoCO}_3$ , смальтит  $\text{CoAs}_2$ . Всего известно около 30 кобальтосодержащих минералов. Кобальту сопутствуют железо, никель, марганец и медь. Содержание в морской воде  $\sim (1,7)\cdot 10^{-10}\%$ .

*Никель* довольно распространён в природе — его содержание в земной коре составляет около 0,01 % (масс.). В земной коре встречается только в связанном виде, в железных метеоритах содержится самородный никель (до 8 %). Никель обычно содержится в сульфидных и мышьяксодержащих медно-никелевых рудах. О роли никеля в живых организмах известно уже немало. Установлено, например, что содержание его в крови человека меняется с возрастом, что у животных количество никеля в организме повышено, наконец, что существуют некоторые растения и микроорганизмы — «концентраторы» никеля, содержащие в тысячи и даже в сотни тысяч раз больше никеля, чем окружающая среда.



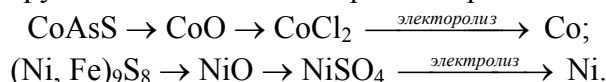
Рис. 50. Гидротермальный источник

*Способы получения.* Получение железа из руд основано на восстановлении его оксидов C, CO, Al. При этом получают не чистое железо, а его сплав содержащий углерод и другие примеси, например, Si, S, P, Mn, Al и т.п.

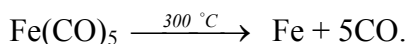
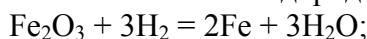


В последнее время большое внимание уделяется прямому получению железа из руд. Еще в 1899 г. Д.И. Менделеев писал: "... придёт со временем пора искать способы прямого получения железа и стали из руд, минуя чугуны". Эти слова оказались пророческими. Такие способы найдены и реализованы на Старо-Оскольском металлургическом комбинате.

Добыча Co и Ni из руд и очистка от примесей представляет известные трудности, так как содержание их в рудах незначительно. Процесс протекает по схеме

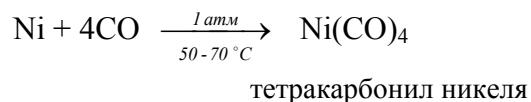


Чистые металлы получают восстановлением водородом и разложением карбониллов



пентакарбонил железа

Родоначальником карбонильной металлургии является английский инженер и промышленник Людвиг Монд (1839-1909), который в 1870 г. получил карбонил никеля по реакции



Этим методом получены Ni и Fe рекордной чистоты 99,95 % и 99,999 % соответственно.



**Людвиг Монд (1839-1909)**

### 3. Применение

Fe, Co, Ni — основные металлы современной техники. Кобальт и никель относятся к микроэлементам, которые необходимы для всех живых организмов. Железо не только основа всего мира, самый главный металл окружающей природы, оно основа культуры и промышленности, оно орудие войны и мирного труда. По выражению А.Е. Ферсмана: «... трудно во всей таблице Менделеева найти другой такой элемент, который был бы так связан с прошлыми, настоящими и будущими судьбами человечества». Железо — один из самых используемых металлов, на него приходится до 95 % мирового металлургического производства. Железо является основным компонентом сталей и чугунов — важнейших

конструкционных материалов. Наиболее широко используются углеродистые сплавы железа: мягкое железо (0,02 % C); сталь (0,2 - 1,7 % C) и чугун (1,7 - 5 % C). Железо может входить в состав сплавов на основе других металлов — например, никелевых.

Одно из удивительных свойств железа - это способность притягиваться магнитом и самому быть магнитом. Наиболее древнее практическое применение магнетизма известно в Китае: оно связано с изобретением компаса. Широкое практическое применение нашли электромагниты: часть установки для получения ускоренных протонов, синхрофазотрон в Дубне, в электродвигателях, электрогенераторах, магнитных подъёмных кранах, реле в автоматических устройствах и др.

Явление магнетизма широко используется в электротехнике, радиотехнике, автоматике и телемеханике, где из ферромагнитных материалов изготавливают магнитопроводы генераторов, моторов, трансформаторов, магнитных усилителей, элементов магнитной записи. Магнетит — важный материал в производстве устройств долговременной компьютерной памяти: жёстких дисков, дискет и т. п.

Ультрадисперсный порошок магнетита используется в чёрно-белых лазерных принтерах в качестве тонера. Уникальные ферромагнитные свойства ряда сплавов на основе железа способствуют их широкому применению в электротехнике для магнитопроводов трансформаторов и электродвигателей. Хлорид железа(III) (хлорное железо) используется в радиолюбительской практике для травления печатных плат. Семиводный сульфат железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - железный купорос) в смеси с медным купоросом используется для борьбы с вредными грибами в садоводстве и строительстве. Железо применяется в качестве анода в железо-никелевых и железо-воздушных аккумуляторах.

Железо играет чрезвычайно активную роль в жизнедеятельности любых организмов. Оно образует ферменты, катализирующие окислительно-восстановительные процессы. Растения извлекают железо из почвы, где оно присутствует в достаточных количествах и различных степенях окисления +3 и +2.

Железо входит в ферменты в виде комплекса, называемого гемом. В живых организмах железо является важным микроэлементом, катализирующим процессы обмена кислородом (дыхания). В организме взрослого человека содержится около 3,5 граммов железа (около 0,02 %), из которых 75 % являются главным действующим элементом гемоглобина крови (рис. 51). От него в свою очередь зависит цвет крови человека и животных.

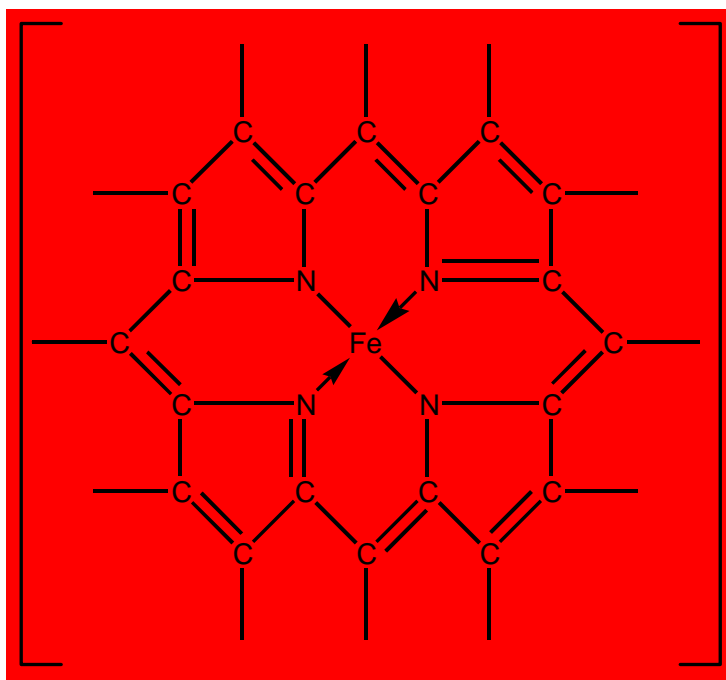


Рис. 51. Состав гемоглобина, представляющий собой комплексонат железа

Комплексы железа, отличные от гема, встречаются, например, в ферменте метан-монооксигеназе, окисляющем метан в метанол, в важном ферменте рибонуклеотид-редуктазе, который участвует в синтезе ДНК. Неорганические соединения железа встречается в некоторых бактериях, иногда используется ими для связывания азота воздуха.

В организм животных и человека железо поступает с пищей (наиболее богаты им печень, мясо, яйца, бобовые, хлеб, крупы, свёкла). Суточная потребность человека в железе следующая: дети — от 4 до 18 мг, взрослые мужчины — 10 мг, взрослые женщины — 18 мг, беременные женщины во второй половине беременности — 33 мг. У женщин потребность несколько выше, чем у мужчин. Как правило поступающего с пищей железа, вполне достаточно, но в некоторых специальных случаях (анемия, а также при донорстве крови) необходимо применять железосодержащие препараты и пищевые добавки. Избыточная доза железа (200 мг и выше) может оказывать токсическое действие. Передозировка железа угнетает антиоксидантную систему организма, поэтому употреблять препараты железа здоровым людям не рекомендуется.

В растительном мире роль железа не менее важна. Известно, что 99 % живого веса растений составляют «золотая десятка» — «великолепная семерка»: С, Н, О, Са, Mg, S, Fe плюс «любимая тройка» агрохимиков: N, P, K. Недостаток железа в почве вызывает болезнь — хлороз или бледную немочь.

"Если бы цена вещей определялась по их полезности, железо должно бы считаться быть драгоценнейшим из металлов, нет художества, ни ремесла, в котором не было бы оно необходимо, и надобно бы целые книги наполнить одним описанием таковых вещей" (XVIII в. русский просветитель Василий Александрович Левшин (1746-1826)).

*Кобальтовые* минералы применялись для окраски стекла в синий цвет за несколько тысячелетий до нашей эры, а в начале XVIII в. во Франции и Германии - для окраски фарфора. Кобальт применяют, прежде всего, как компонент жаростойких, быстрорежущих сверхтвердых, магнитных, антикоррозионных сплавов и качественных сталей. Радиоактивный изотоп кобальта  $^{60}\text{Co}$  применяется в медицине для лечения злокачественных опухолей. Сверхтвердые сплавы, приготовленные спеканием карбида вольфрама с кобальтовым порошком, применяются в металлообрабатывающей промышленности и в горном деле для бурения особо твердых пород. Легирование кобальтом стали повышает её жаропрочность, улучшает механические свойства. Из сплавов содержащих кобальт изготавливают обрабатывающий инструмент: свёрла, резцы, и.т.п.

Для живой клетки кобальт имеет большое значение, так как он образует каталитически активные центры многих ферментов, необходимых для синтеза ДНК и метаболизма аминокислот. Некоторые его комплексы с белками являются переносчиками молекулярного кислорода. Он содержится в витамине  $\text{B}_{12}$ , который участвует в синтезе гемоглобина и других метаболических процессах.

Также как и кобальт, *никель* применяется, прежде всего, как компонент жаростойких, быстрорежущих, сверхтвёрдых, магнитных, антикоррозионных сплавов, а также для никелирования и в качестве катализатора в органическом синтезе. Никель является основой большинства суперсплавов — жаропрочных материалов, применяемых в аэрокосмической промышленности для деталей силовых установок; монель-металл (65 — 67 % Ni + 30 — 32 % Cu + 1 % Mn), жаростойкий до 500 °С, очень коррозионно-устойчив; нихром, сплав сопротивления (60 % Ni + 40 % Cr); пермаллой (76 % Ni + 17 % Fe + 5 % Cu + 2 % Cr), обладает высокой магнитной восприимчивостью при очень малых потерях на гистерезис; инвар (65 % Fe + 35 % Ni), почти не удлиняется при нагревании; кроме того, к сплавам никеля относятся никелевые и хромоникелевые стали, нейзильбер и различные сплавы сопротивления типа константана, никелина. Литая и конструкционная сталь с небольшим содержанием Ni служит материалом для корпусов автомобилей и аэропланов, локомотивов, трамваев, мотоциклов, компрессоров, гидравлических турбин и электриче-

ских машин. Из легированного никелем чугуна делают цилиндры для моторов, насосы, резервуары для расплавленных солей и всевозможную химическую аппаратуру.

Чистый металлический никель пригоден как конструкционный материал в реакторах, для изготовления деталей, соприкасающихся с ядерным горючим, а также в ядерных установках, подвергающихся кратковременному воздействию излучений. Устойчивость металлического никеля к коррозии и к воздействию атмосферы, твёрдость и блеск делают его весьма ценным материалом для покрытия других металлов (особенно железа) - *никелирование*. Он применяется в производстве железо-никелевых, никель-кадмиевых, никель-цинковых, никель-водородных аккумуляторов.

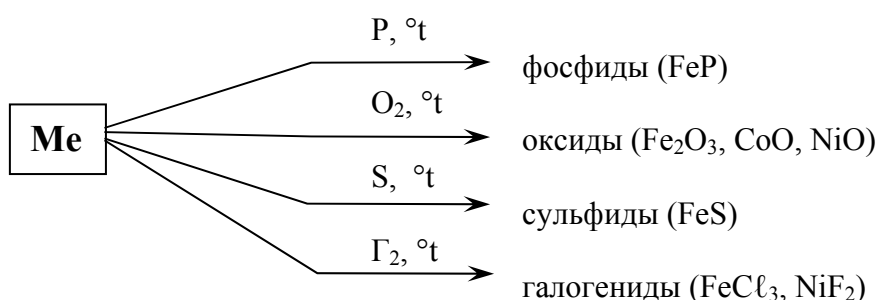
Биологическая роль: никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Однако о его роли в живых организмах известно немного. Известно, что никель принимает участие в ферментативных реакциях у животных и растений, стимулирует синтез аминокислот в клетке, ускоряет регенерацию белков плазмы крови, нормализует содержание гемоглобина у больных. В растениях в среднем содержится около 5- 10 % Ni, в тканях животных - вдвое больше. В организме животных он накапливается в ороговевших тканях, особенно в перьях. Повышенное содержание никеля в почвах приводят к эндемическим заболеваниям — у растений появляются уродливые формы, у животных — заболевания глаз, связанные с накоплением никеля в роговице. Токсическая доза (для крыс) — 50 мг. Особенно вредны летучие соединения никеля, в частности, его тетракарбонил  $Ni(CO)_4$ . ПДК соединений никеля в воздухе составляет от 0,0002 до 0,001 мг/м<sup>3</sup> (для различных соединений). Никель — основная причина аллергии (контактного дерматита) на металлы, которую могут вызвать контактирующие с кожей украшения, часы, джинсовые заклепки. В XX в. было установлено, что поджелудочная железа очень богата никелем. При введении вслед за инсулином никеля продлевается действие инсулина и тем самым повышается гипогликемическая активность. Никель оказывает влияние на ферментативные процессы, окисление аскорбиновой кислоты, ускоряет переход сульфгидрильных групп в дисульфидные. Никель может угнетать действие адреналина и снижать артериальное давления.

#### 4. Химические свойства

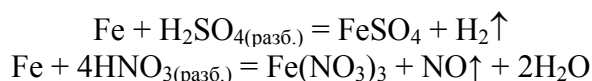
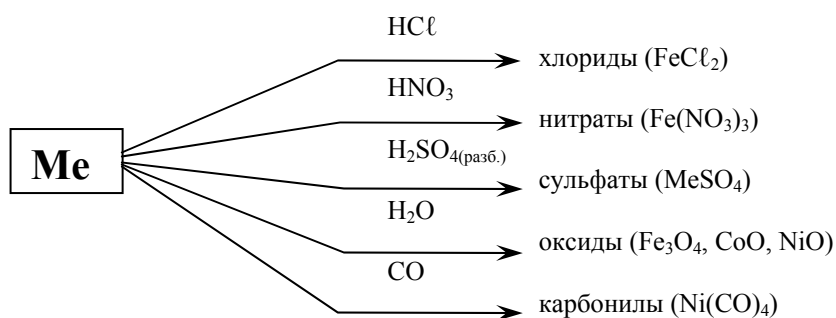
Fe, Co, Ni относятся к металлам средней химической активности, причем в ряду Fe — Ni она понижается от Fe к Ni. Эти металлы взаимодействуют при нагревании со многими неметаллами, особенно легко эти реакции протекают во влажном воздухе и в мелко раздробленном состоянии. Реакции Fe, Co, Ni (Me) с некоторыми простыми и сложными веществами представлены на схемах 15, 16.

Схема 15

Взаимодействие элементов с простыми веществами

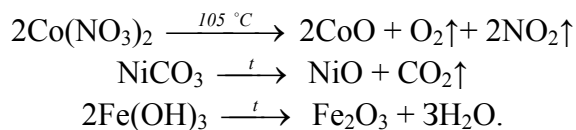


## Взаимодействие элементов со сложными веществами

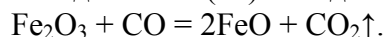
**5. Важнейшие соединения**

*Оксиды.* Эти металлы образуют два типа оксидов  $\text{MeO}$  и  $\text{Me}_2\text{O}_3$ , причём  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  малоустойчивы. Все оксиды нерастворимы в воде и щёлочах (за исключением  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что свидетельствует об основном характере этих соединений.

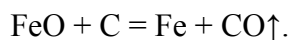
*Способы получения.* Оксиды образуются как при непосредственном окислении металлов, так и в результате процессов разложения нитратов, карбонатов, гидроксидов



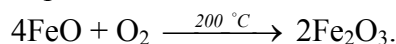
Безводный оксид железа(II)  $\text{FeO}$  можно получить в виде чёрного легко окисляющегося порошка восстановлением оксида железа(III) оксидом углерода(II) при  $500^\circ\text{C}$



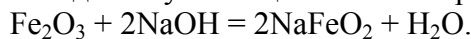
*Химические свойства.* При нагревании в присутствии восстановителя ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}$  и др.) оксиды восстанавливаются до металлов



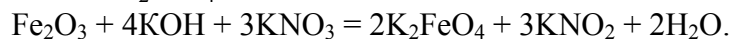
При обычном нагревании  $\text{MeO}$  переходит в оксид типа  $\text{Me}_2\text{O}_3$



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  амфотерен и взаимодействует со щёлочами с образованием ферритов



Если нагреть  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с нитратом и гидроксидом калия, то также образуется сплав, содержащий феррат калия  $\text{K}_2\text{FeO}_4$



Все ферраты - очень сильные окислители (более сильные, чем перманганаты).

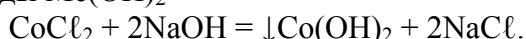
*Применение.* Оксид железа ( $\text{FeO}$ ) железный сурик или мумия (красная краска). Порошкообразный кристаллический оксид железа(III) (крокус) применяется как абразив при полировке металлов и стекла. На основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  получают ферриты, важнейшие магнитные

материалы современной техники, а также он используется при изготовлении ювелирных украшений.

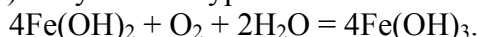
Смесь оксида кобальта и кремнекислоты после сплавления с поташом образует синее стекло – «смальту». Оксид кобальта входит в состав некоторых полупроводников и изоляторов.  $Ni_2O_3$  является сильным окислителем.

*Гидроксиды.* Гидроксиды легко растворимы в кислотах, но под действием сильно концентрированных щелочей образуют растворимые соединения типа  $Na[Me(OH)_4]$ .

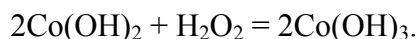
*Способы получения.* При добавлении щелочей к растворам, содержащим  $Me^{2+}$ , выпадают в осадок гидроксиды  $Me(OH)_2$



Гидроксид железа(III) получают по уравнению



$Ni(OH)_3$  и  $Co(OH)_3$  получают окислением соответствующих гидроксидов  $Me(II)$   $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  и т.д.

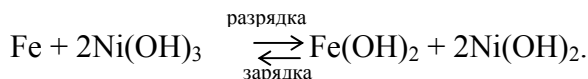


*Химические свойства.* Изменение восстановительных свойств  $Me^{2+}$  хорошо прослеживаются на гидроксидах  $Me(OH)_2$ . Осаждённый из раствора  $Fe(OH)_2$  мгновенно окисляется кислородом воздуха с образованием гидроксида железа(III). Окисление кислородом воздуха  $Co(OH)_2$  идёт очень медленно,  $Ni(OH)_2$  кислородом не окисляется. Получить  $Ni(OH)_3$  можно только действием очень сильных окислителей. Сравним окислительно-восстановительные свойства гидроксидов  $Me(II)$  и  $Me(III)$  (табл. 23).

### 23 Окислительно-восстановительные свойства гидроксидов

$Fe(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	$Co(OH)_3$	$Ni(OH)_3$
← увеличение восстановительных свойств			увеличение окислительных свойств →		
$2Fe(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = 2Fe(OH)_3 + 2NaBr$ $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2H_2O = 2HBr + 2Ni(OH)_3$			слабые основания, причем для $Fe(OH)_3$ характерны амфотерные свойства $Fe(OH)_3 + 3HCl = FeCl_3 + 3H_2O$ $Fe(OH)_3 + 3KOH = K_3[Fe(OH)_6]$ тетрагидроксиферрат(III) калия $2Ni(OH)_3 + 6HCl = Cl_2 + 2NiCl_2 + 6H_2O$ При окислении $Fe(OH)_3$ в щелочной среде образует ферраты, которые обладают ярко выраженными окислительными свойствами $2Fe(OH)_3 + 10KOH + 3Br_2 = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$ $3K_2FeO_4 + 4NH_4OH = \downarrow 3Fe(OH)_2 + 2N_2\uparrow + 6KOH + 4H_2O$		

*Применение.*  $Ni(OH)_3$  используется для изготовления анодной массы щелочных аккумуляторов



ЭДС такого аккумулятора 1,7 В. Катод - порошок Fe или Cd, анод - водный оксид никеля. Оба электрода опущены в раствор гидроксида калия с массовой долей 30 %. Щелочной аккумулятор легко выдерживает перегрузку и может длительное время находиться в заряженном состоянии, обладает малым весом и устойчив к сотрясениям. КПД его больше чем у свинцового аккумулятора.

*Соли.* Известны соли металлов(II и III) за исключением  $Co(III)$ .

Кристаллогидраты солей окрашены в различные цвета:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – светло-зелёный;  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  – розовый;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  – изумрудный.

*Способы получения.* Галогениды можно получить взаимодействием соответствующих металлов с кислотами





## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. для вузов / Н.Л. Глинка, под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. - М. : Юрайт, 2011. – 886 с.
2. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия : учеб. для студ. вузов / Я.А. Угай. — 4-е изд., стер. — М. : Высшая школа, 2004. —526 с.
3. Глинка, Н.Л. Общая химия : учеб. пособие для вузов / под ред. А.И. Ермакова. - М. : Интеграл-Пресс, 2005. - 728 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. - М. : Интеграл-Пресс, 2006. - 240 с
5. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия : учеб. / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. - СПб : ИТК ГРАНИТ, 2009. - 464 с.
6. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс] : учеб. / Н.Н. Павлов. - М. : 2011. – 496 с. – Загл. с экрана. - Режим доступа : <http://www.e.lanbook.com>.
7. Анкудимова, И.А. Практикум по химии : учеб. пособие / под ред. М.И. Лебедева. - Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2009. - 88 с.
8. Лебедева, М.И. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / М.И. Лебедева, И.А. Анкудимова. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2009. - 173 с.
9. Анкудимова, И.А. Химия. Лекции к курсу : учеб. пособие / И.А. Анкудимова. – Тамбов : Изд-во ТГТУ, 2006. - 124 с.
10. Степин, Б.Д. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии: учеб. пособие для вузов / под ред. Б. Д. Степина. - М. : Владос, 2004. - 336 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	4
<b>I. s-Элементы I и II групп периодической системы Д. И. Менделеева</b>	7
1. Общая характеристика	7
2. Нахождение в природе и получение	8
3. Химические свойства	9
4. Важнейшие соединения	9
5. Соли	11
6. Жёсткость воды и способы её устранения	12
7. Роль s-элементов для человека, природы и применение	14
<b>II. p-Элементы III и IV групп периодической системы Д. И. Менделеева</b>	21
1. Бор и алюминий	21
1.1. Общая характеристика. Применение	21
1.2. Нахождение в природе. Получение	24
1.3. Физические и химические свойства	26
1.4. Важнейшие соединения	27
2. p-Элементы IV группы периодической системы Д. И. Менделеева	30
2.1. Общая характеристика	30
2.2. Нахождение в природе, получение, физические свойства	30
2.3. Применение	35
2.4. Химические свойства	38
2.5. Важнейшие соединения	39
2.6. Применение	43
2.7. Топливо и его виды. Нефтепереработка	45
2.8. Экологические аспекты	50
<b>III. p-Элементы V группы периодической системы Д.И. Менделеева</b>	51
1. Общая характеристика	51
2. Нахождение в природе и получение	52
3. Физические свойства. Применение	53
4. Химические свойства	58
5. Важнейшие соединения	59
6. Минеральные удобрения	63
7. Экологические аспекты	65
<b>IV. Элементы подгруппы кислорода</b>	67
1. Общая характеристика	67
2. Кислород и озон. Получение и свойства	68
3. Халькогены (триада сера – селен - теллур) («халькоген» - рудообразующий)	71
3.1. Нахождение в природе. Получение. Применение	71
3.2. Физические и химические свойства	73
3.3. Важнейшие соединения	75
4. Экологические аспекты	79
<b>V. p-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева</b>	82
1. Общая характеристика	82
2. Нахождение в природе, получение, применение	83
3. Химические свойства	87
4. Важнейшие соединения	88
5. Значение водорода и галогенов в природе. Экологические аспекты	93
<b>VI. d-Элементы I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева</b>	95

1. Общая характеристика	95
2. Нахождение в природе и получение	97
3. Применение	98
4. Химические свойства	103
5. Важнейшие соединения	104
6. Экологические аспекты	106
<b>VII. d-Элементы VI группы периодической системы Д.И. Менделеева</b>	107
1. Общая характеристика	107
2. Нахождение в природе и получение	109
3. Применение	110
4. Химические свойства	111
5. Важнейшие соединения	112
<b>VIII. d-Элементы VII группы периодической системы Д.И. Менделеева</b>	114
1. Общая характеристика	114
2. Нахождение в природе и получение	114
3. Применение	116
4. Химические свойства	117
5. Важнейшие соединения	118
6. Применение	119
<b>IX. Элементы подгруппы железа</b>	120
1. Общая характеристика	120
2. Нахождение в природе и получение	122
3. Применение	123
4. Химические свойства	126
5. Важнейшие соединения	127
<b>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	130

Учебное издание

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (ЧАСТЬ 3)

ЛЕБЕДЕВА Мария Ивановна  
АНКУДИМОВА Ирина Александровна  
СВИРЯЕВА Марина Александровна

Учебное пособие

Редактор  
Инженер по компьютерному макетированию

Подписано к печати

Формат    Объем 8,25 усл. печ. л.    Тираж    экз.    Заказ №

Издательско-полиграфический центр ФГБОУ ВПО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к.14