

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук

Кафедра общей химии

Неорганическая химия

Учебно-методический комплекс

для студентов 1 курса
биологического отделения факультета естественных наук
и медицинского факультета

Новосибирск

2013

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 1-го курса биологического отделения факультета естественных наук и медицинского факультета и содержит следующие разделы: 1) цели и задачи курса; 2) требования к уровню освоения содержания курса; 3) объем дисциплины и виды учебной работы; 4) систему контроля знаний студента; 5) содержание курса (тематический план и программу курса «Неорганическая химия»); 6) обновленный и переработанный иллюстративный материал, представленный в курсе лекций; 7) модульные задания для самостоятельной работы по курсу неорганической химии; 8) примеры контрольных работ и экзаменов, с ответами и решениями.

Составители:

проф. С. В. Коренев, проф. Н. Г.Наумов,
проф. Ю. В.Шубин,

1. Цели и задачи курса

Дисциплина «Неорганическая химия» предназначена для обучения студентов основам неорганической химии и приобретения ими навыков работы в химической лаборатории.

Основной целью освоения дисциплины является развитие у студентов химического мировоззрения и приобретения ими необходимого минимума химических знаний и навыков работы с веществом.

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса: во-первых, обучение основам химического языка и химической классификации, во-вторых, получение студентами основных представлений о свойствах элементов и их соединений, в-третьих, обучение студентов проведению расчетов по уравнениям химических реакций, в-четвертых, приобретение студентами навыков работы в химической лаборатории и проведении синтезов неорганических соединений.

2. Требования к уровню усвоения содержания курса

По окончании изучения указанной дисциплины студент должен:

- иметь представление об основных закономерностях изменения свойств атомов, ионов, простых веществ и соединений согласно периодической системы элементов;
- знать систематическую номенклатуру неорганических соединений, основные химические свойства элементов I, II, III и IV периодов и их соединений;
- уметь правильно записывать химические уравнения для различных классов реакций, производить химические расчеты и работать в химической лаборатории.

Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины:

- приобретает новые знания и формирует суждения по научным, социальным и другим проблемам, используя полученное базовое образование, а также современные образовательные и информационные технологии (ОК-3);
- использует в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области математики и естественных наук, применяет методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ОК-6);
- использует основные технические средства в профессиональной деятельности: работает на компьютере и в компьютерных сетях, использует универсальные пакеты прикладных компьютерных программ, создает базы данных на основе ресурсов Интернет, способен работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-12).

3. Объем дисциплины и виды учебной работы

Изучение неорганической химии студентами специальности «Биология» и «Лечебное дело» построено на базе: 1) лекций; 2) семинарских занятий; 3) лабораторного практикума и в соответствии с учебным планом осуществляется во 2-м семестре 1-го года обучения.

Курс лекций включает в себя пять разделов.

1. Основные закономерности периодической системы (ПС). Комплексные соединения.
2. Химия элементов VI и VII групп ПС.
3. Химия элементов IV и V групп ПС.
4. Химия элементов II и III групп ПС.
5. Химия элементов I и VIII ПС.

Для успешного усвоения лекционного курса к каждому разделу существуют наборы вопросов и задач (*модули*), над которыми студент работает самостоятельно и представляет результаты преподавателю к определенному сроку. В течение семестра выполняются *3 контрольные работы* и *5 модульных заданий*. Кроме того, в течение семестра студенты обязаны выполнить и сдать *8 лабораторных работ*, а также выполнить и защитить *курсовую работу (синтез)*. Выполнение указанных видов работ является обязательным для всех студентов, результаты текущего контроля служат основанием для выставления оценок в ведомость контрольной недели на факультете.

4. Система контроля знаний студента

Текущий контроль. Оценка самостоятельной работы (СР) по модулям выставляется преподавателем после устной беседы со студентом.

Общая сумма баллов за СР – 1000 ($5 \cdot 200$).

Оценки 3-х контрольных работ (КР):

I КР (1 и 2 модуль) – 500 баллов;

II КР (3 модуль) – 500 баллов;

III КР – итоговая по всему материалу – 1000 баллов.

Общая сумма баллов за КР – 2000.

Сроки написания контрольных работ отражены в учебном плане. Вопросы и задачи, помогающие студенту усвоить основные понятия каждого раздела курса, включены в соответствующие модули.

Итоговый контроль. Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен экзамен. Оценка письменной экзаменацационной работы – 1000 баллов.

Студент может получить оценку за изучение курса неорганической химии по итогам работы в семестре. Для этого необходимо набрать следующие суммы баллов за СР и КР:

Сумма баллов за СР	Сумма баллов за КР	Оценка
1000–800	2000–1600	отлично
799–700	1599–1400	хорошо

Если студента не устраивает оценка, полученная за работу в семестре, то он имеет право сдавать экзамен. Окончательная оценка выставляется по сумме баллов за КР и экзамена:

Сумма баллов за КР и экзамен	Оценка
3000–2250	отлично
2249–2000	хорошо
1999–1600	удовлетворительно

В случае, если студент по уважительной причине пропустил контрольные работы (работу), окончательная оценка может быть выставлена только по результатам экзамена.

Также предусмотрен зачет по результатам выполнения практикума. Каждая лабораторная работа оценивается в 100 баллов; курсовой синтез – в 200 баллов. Зачет выставляется при получении студентом 80 % от общей суммы баллов за лабораторные работы.

5. Содержание дисциплины

5.1. Новизна курса. Основа курса – химия XVII – XX веков. В лекционный курс постоянно включается информация о новейших достижениях науки. Содержание курса аналогично курсу, читаемому в МГУ и ведущих зарубежных университетах.

5.2. Тематический план курса (распределение часов)

Наименование разделов	Количество часов				
	Лекции	Семинары	Лабораторные работы	Самостоятельная работа	Всего часов
Введение в неорганическую химию	6	4	–	6	14
Свойства химических элементов и их соединений	46	22	52	30	150
Экзамен				36	36
Итого по курсу	52	26	52	72	200

Общая трудоемкость курса составляет 5,5 зачетных единиц (зачетная единица – 36 часов).

5.3. Содержание разделов

ВВЕДЕНИЕ В НЕОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1. Периодический закон и периодическая система (ПС) элементов Д. И. Менделеева. Закономерности изменения свойств атомов, ионов, простых веществ и соединений по рядам и подгруппам ПС.
2. Комплексные (координационные) соединения. Классификация комплексных соединений по центральным атомам и лигандам. Виды изомерии: геометрическая, ионизационная, гидратная, связевая, координационная. Геометрическое строение внутренней сферы. Термодинамика комплексообразования. Методы синтеза комплексных соединений.
3. Классификация и номенклатура неорганических соединений, включая комплексные соединения (семинарские занятия).

СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Систематическое изложение химии элементов и их соединений включает общую характеристику группы, сравнение свойств главной и побочной подгрупп, основные сырьевые источники элементов и способы их переработки. Характеристика элементов главных и побочных подгрупп ПС включает степени окисления элементов, типы соединений, окислительно-восстановительные

(О–В) и кислотно-основные (К–О) свойства этих соединений на основе закономерностей ПС.

1. **Водород.** Степени окисления, типы соединений, их О–В-свойства. Изотопы.

2. VII гр. ПС. Галогены в свободном состоянии, их получение, O–B-свойства, взаимодействие с водой и растворами щелочей. Галогеноводороды, получение, сравнение восстановительных свойств. Галогениды металлов и неметаллов, их взаимодействие с водой. Кислородные соединения галогенов, способы их получения, сравнение K–O- и O–B-свойств. Межгалоидные соединения. Полигалогениды.

Побочная подгруппа. Соединения в степени окисления 7+, сравнение свойств оксидов, кислот и солей. Основные степени окисления Mn, примеры соединений. Получение соединений из природного MnO₂.

3. VI гр. ПС. Кислород. Степени окисления, типы соединений, их K–O- и O–B-свойства. Подгруппа серы. Простые вещества, их свойства. Водородные соединения. Сравнение восстановительных и кислотных свойств. Кислородные соединения. Сравнение K–O- и O–B-свойств соединений в степени окисления 4+ и 6+. Элементарная сера, O–B-свойства, диспропорционирование. Сероводород, получение, восстановительные свойства, кислотные свойства, сульфиды, гидросульфиды. Сульфаны, получение, кислотные свойства, полисульфиды. Кислородные соединения серы. Диоксид серы, получение. Сернистая кислота, сульфиты, гидросульфиты. O–B-свойства соединений серы в степени окисления 4+. Триоксид серы и серная кислота. Окислительные свойства, кислотные свойства. Сульфаты, полисульфаты. Тиосерная кислота, тиосульфаты, получение, строение и O–B-свойства. Пероксокислоты и их соли, получение и окислительные свойства. Галогениды и оксогалогениды серы, их взаимодействие с водой.

Побочная подгруппа. Соединения в степени окисления 6+, сравнение свойств оксидов и солей. Основные степени окисления Cr, примеры соединений. Получение соединений из природного FeO · Cr₂O₃.

4. V гр. ПС. Азот. Получение и свойства. Аммиак, получение, K–O-свойства в водном растворе и жидком состоянии. Донорные и восстановительные свойства. Соли аммония, отношение к нагреванию в

твердом состоянии. Гидразин, получение, строение, К–О- и О–В-свойства. Оксиды азота, их получение. О–В-свойства соединений азота в степени окисления 3+ и 5+. Донорные свойства нитрит-иона. Галогениды и оксогалогениды азота, их отношение к воде. Соли нитрозония и нитрония. Подгруппа фосфора. Простые вещества, сравнение свойств. Водородные соединения, сравнение устойчивости. Взаимодействие простых веществ с раствором щелочи. Кислородные соединения. Оксиды и гидроксиды элементов в степени окисления 3+, получение, сравнение К–О-свойств. Строение фосфористой кислоты, фосфиты. Оксиды элементов в степени окисления 5+ и их получение. Фосфорная и сурьмяная кислоты, их получение. Соединения висмута 5+. Сравнение О–В-свойств соединений элементов подгруппы фосфора. Галогениды, их получение и отношение к воде. Тиосоли и тиокислоты, получение и свойства.

Побочная подгруппа. Соединения в степени окисления 5+, способы получения. Основные степени окисления ванадия, примеры соединений.

5. IV гр. ПС. Углерод, аллотропные модификации. Ионные и ковалентные карбиды. Кислородные соединения. Монооксид углерода, получение, восстановительные и кислотные свойства, донорные свойства. Диоксид углерода, получение, кислотные свойства, карбонаты и гидрокарбонаты. Сероуглерод и тиокарбонаты. Циановодородная и родановодородная кислоты, их строение, кислотные и донорные свойства. Кремний, силициды, силаны, получение свойства. Галогениды кремния, их отношение к воде. Диоксид кремния и кремниевые кислоты, свойства. Типы соединений германия. Олово и свинец, отношение к кислотам и щелочам. Оксиды и гидроксиды металлов в степени окисления 2+, получение, свойства. Оловянные кислоты, получение, свойства. Диоксид свинца, получение, К–О- и О–В-свойства. Галогениды свинца, простые и комплексные, их свойства.

Побочная подгруппа. Соединения в степени окисления 4+, способы получения. Отличие Ti от Zr и Hf. Галогениды и их гидролиз, комплексные галогениды.

6. III гр. ПС. Бор, свойства. Бороводороды, строение, свойства. Галогениды бора, их отношение к воде. Оксид бора и ортоборная кислота, кислотные свойства, тетрабораты. Нитрид бора, аллотропные модификации. Алюминий, свойства. Алюмотермия. Гидроксид алюминия, К–О-свойства, соли. Сравнение свойств галлия и индия с алюминием. Таллий, его свойства. Оксид, гидроксид и соли таллия 1+, сравнение с соединениями щелочных металлов и серебра. Гидроксид таллия 3+, К–О-свойства, соли, О–В-свойства. Сравнение К–О-свойств гидроксидов элементов в степени окисления 3+.

Побочная подгруппа. Хлориды, нитриды, гидроксиды, оксиды, соли скандия, итрия, лантана, актиния в степени окисления 3+. Сравнение свойств. Лантаноиды, лантаноидное сжатие, сравнение К–О-свойств гидроксидов (3+), соли лантаноидов. Другие степени окисления лантаноидов, их О–В-свойства. Актиноиды, устойчивые степени окисления, примеры соединений и их свойства.

7. II гр. ПС. Главная подгруппа. Элементы в свободном состоянии, общие свойства, различия. Гидроксиды, закономерности изменения свойств.

Побочная подгруппа. Металлы в свободном состоянии, свойства. Оксиды, гидроксиды, К–О-свойства. Соли цинка 2+ и кадмия 2+. Общие свойства: растворимые и нерастворимые в воде соли, комплексы. Различия свойств галогенидов цинка и кадмия. Соединения ртути 2+. Оксид, соли, электролитическая диссоциация и гидролиз солей. Соли ртути 1+, диспропорционирование. Смещение равновесия диспропорционирования. Комплексные соединения ртути 2+. О–В-реакции в химии ртути.

8. I гр. ПС. Главная подгруппа – щелочные металлы, свойства. Оксиды, гидроксиды, пероксиды, получение, свойства.

Побочная подгруппа. Медь, свойства. Соединения меди 1+. Оксид, свойства. Соли, диспропорционирование, сравнение с соединениями ртути 1+, О–В-свойства, комплексы. Соединения меди 2+. Оксид, гидроксид, свойства. О–В-свойства. Необычные степени окисления, примеры соединений. Серебро, свойства. Соединения серебра 1+. Оксид, соли,

комплексы. Другие степени окисления, примеры соединений. Золото, свойства. Соединения золота 1+, соли, диспропорционирование, комплексы. Соединения золота 3+. Оксид, гидроксид, К–О-свойства. Соли, комплексы. Другие степени окисления, примеры соединений.

9. **VIII гр. ПС.** Побочная подгруппа. Семейство железа. Свойства металлов. Соединения в степени окисления 2+. Оксиды, гидроксиды, К–О-свойства. Соли. Термодинамика взаимодействия металлов в степени окисления 2+ с кислородом в кислой и щелочной средах. Соединения в степени окисления 3+. Гидроксиды, соли, термодинамика их образования, О–В-свойства.

Комплексные соединения,

карбонилы. Соединения железа 6+. Ферраты, получение, окислительные свойства. Платиновые металлы. Отношение к кислотам, окислительная щелочная плавка. Степени окисления. Примеры простых соединений платины в разных степенях окисления. Примеры комплексов платины 2+ и платины 4+. Соединения рутения 8+ и осмия 8+. Тетраоксиды, получение, свойства. Комплексы.

Главная подгруппа. Инертные газы, применение, клатраты. Соединения ксенона. Типы соединений, получение, свойства, методы исследования.

6. Иллюстративный материал, представленный в курсе лекций.

1. Основные закономерности
периодической системы (ПС).
Комплексные соединения.

«Наука – это кладбище гипотез».

Анри Пуанкаре

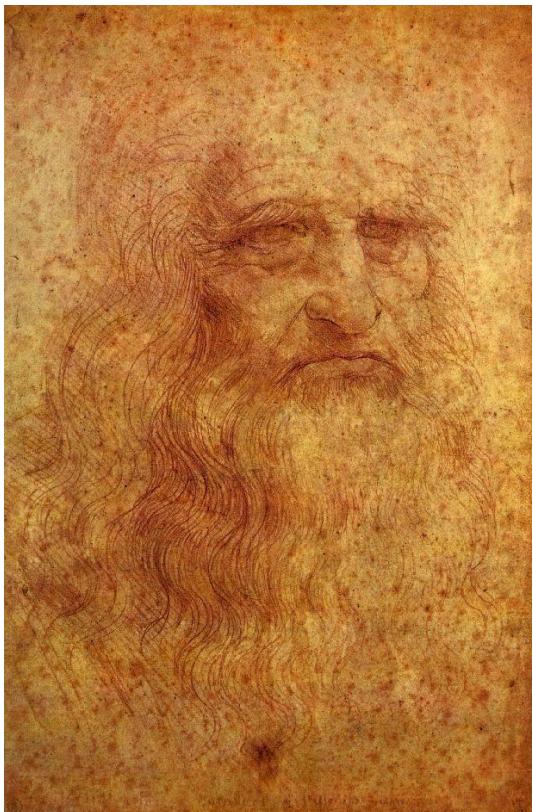


Жюль Анри Пуанкаре́ (фр. *Jules Henri Poincaré*; 1854 – 1912) — французский математик, физик, астроном и философ. Глава Парижской академии наук (1906), член более 30 академий мира, в том числе иностранный член-корреспондент Петербургской академии наук (1895).

Историки причисляют Анри Пуанкаре к величайшим математикам всех времён. Он считается, наряду с Гильбертом, последним математиком-универсалом, учёным, способным охватить все математические результаты своего времени.

«... науки, которые не родились из эксперимента, этой основы всех познаний, бесполезны и полны заблуждений...»

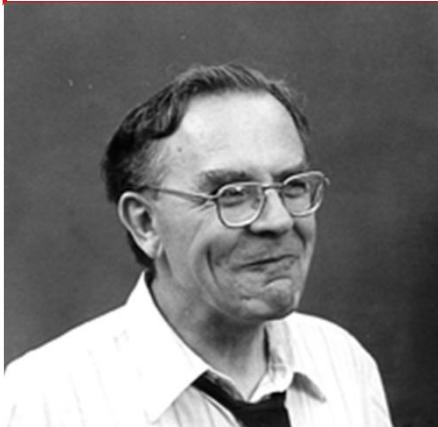
Леонардо да Винчи



Леона́рдо ди сер Пьéro да Винчи (итал. *Leonardo di ser Piero da Vinci*, 1452 – 1519,) — великий итальянский художник (живописец, скульптор, архитектор) и учёный (анатом, естествоиспытатель), изобретатель, писатель, один из крупнейших представителей искусства Высокого Возрождения, яркий пример «универсального человека» (лат. *homo universalis*). Леонардо осмысливался в последующей традиции как личность, наиболее ярко очертившая диапазон творческих исканий своей эпохи.

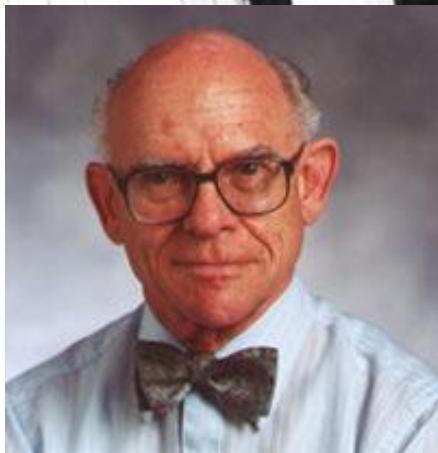
«Мы убеждены, что неорганическая химия без фактов (или почти без них), как она изложена в некоторых книгах, подобна странице музыки без инструмента, на котором ее можно исполнить».

Ф.А. Коттон, Дж. Уилкинсон



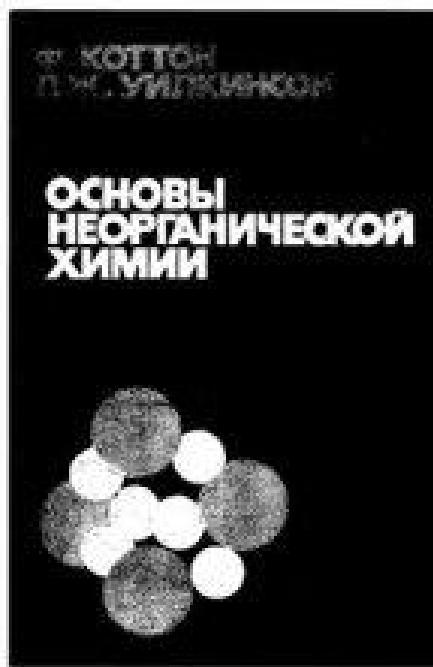
Фри́лкинсон (англ. Sir Geoffrey Wilkinson; 1921 - 1996) — английский химик.

Лауреат Нобелевской премии по химии за 1973 год (совместно с Э. О. Фишером). «За новаторскую, проделанную независимо друг от друга, работу в области химии металлоорганических, так называемых сандвичевых, соединений».



Франк Альберт Коттон

(англ. Frank Albert Cotton 1930 – 2007) – американский химик один из авторов самого популярного учебника по неорганической хими.



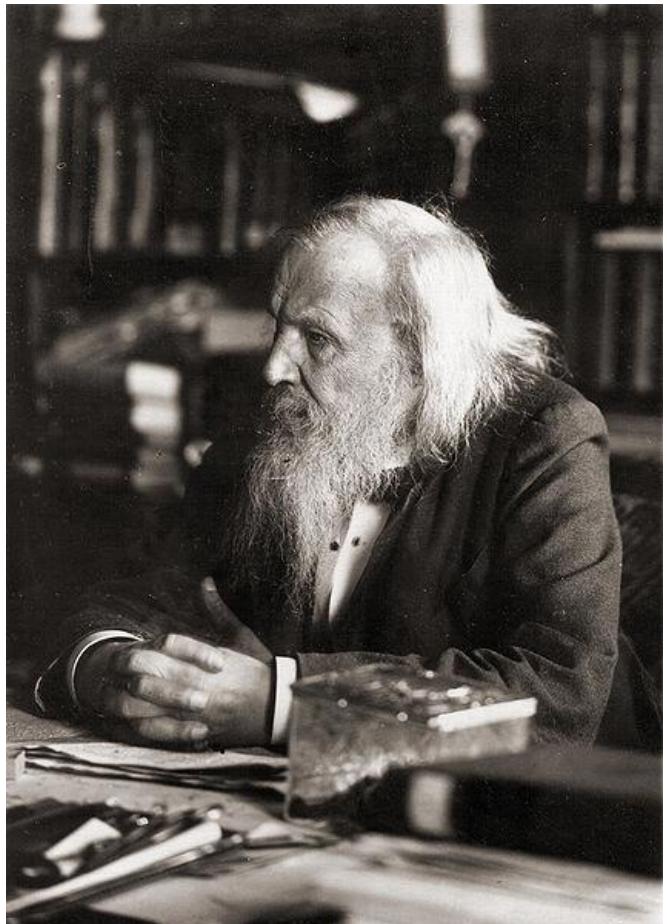
Что же такое химия???

Химия - это физика внешней электронной оболочки атома.

Химия - наука, изучающая строение веществ и их превращения, сопровождающиеся изменением состава и (или) строения.

"Химическая энциклопедия" (под редакцией Зефирова Н.С. М.:Большая российская энциклопедия, 1998, т. 5, стр. 506)

Химия лучшая в мире наука, жизнь без неё это скука!!!

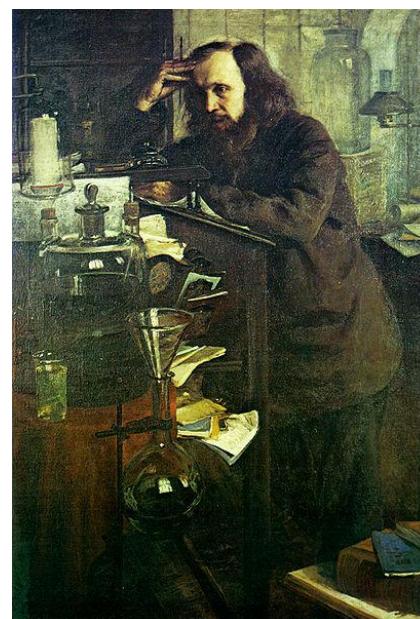


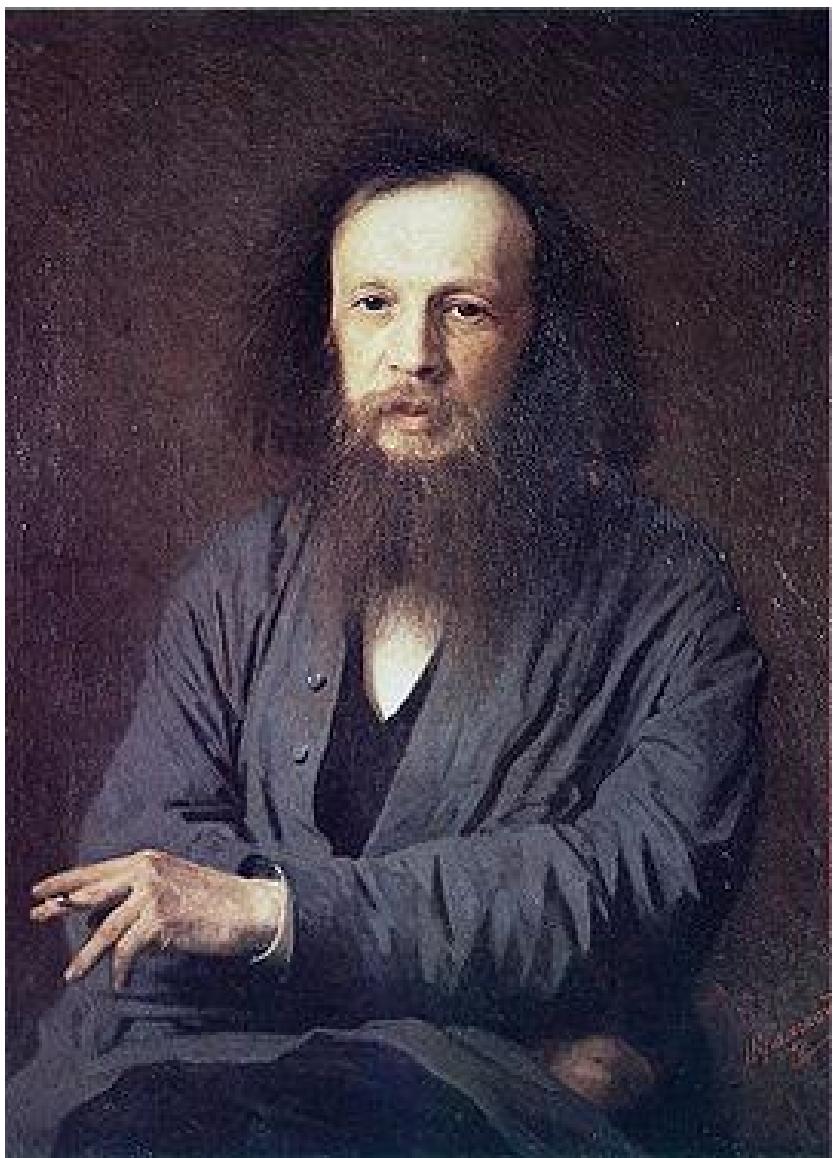
Н. А. Ярошенко.
Д. И. Менделеев. 1886.
Масло

Дмитрий Иванович Менделеев (27 января (8 февраля) 1834, Тобольск — 20 января (2 февраля) 1907, Санкт-Петербург) — русский ученый и общественный деятель.

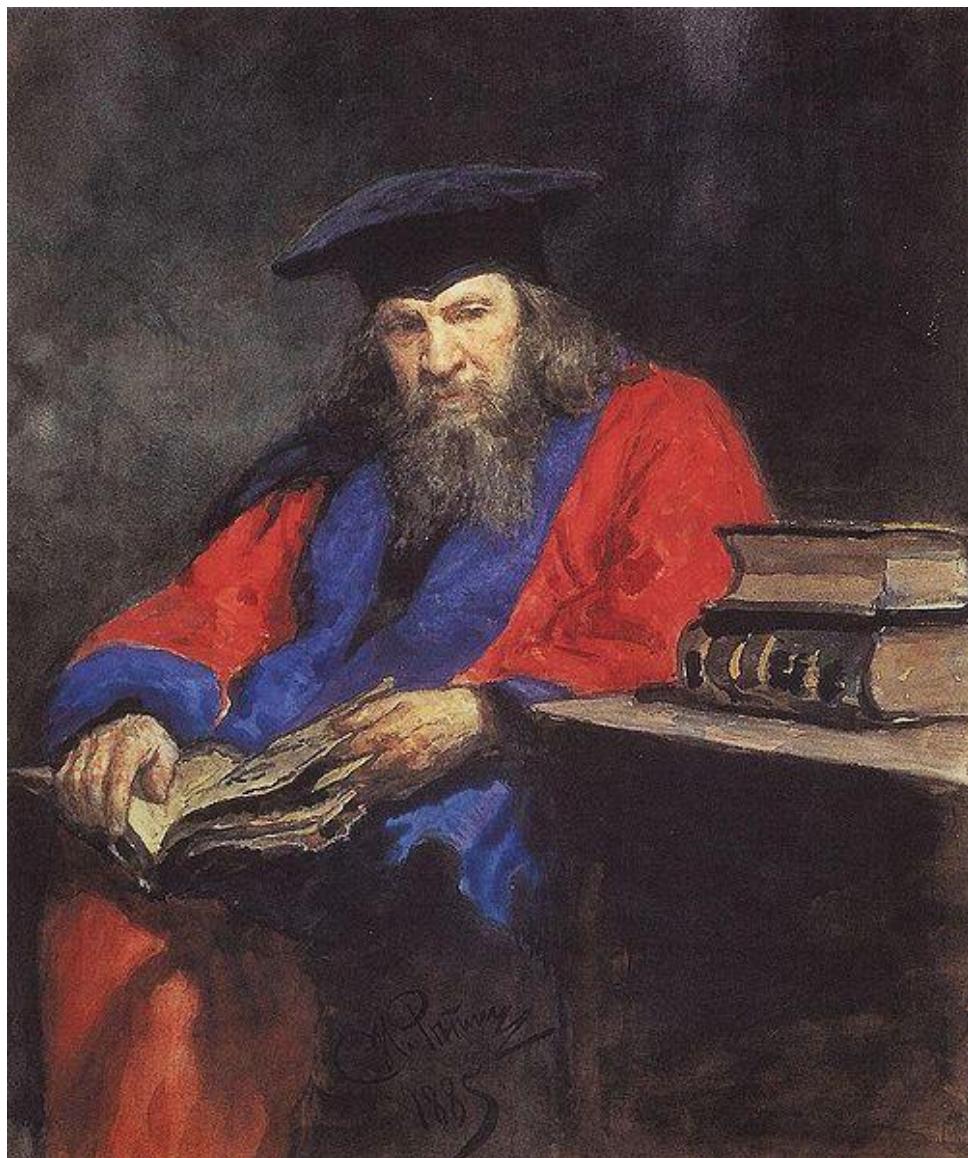
Химик, физикохимик, физик, метролог, экономист, технолог, геолог, метеоролог, педагог, воздухоплаватель, приборостроитель, энциклопедист.

Одно из наиболее известных открытий — периодический закон химических элементов.





И.Н. Крамской
Д. И. Менделеев.
1878. Масло



Илья Репин. *Портрет Д. И. Менделеева
в мантии доктора права Эдинбургского
университета.* 1885. Масло

Таблица элементов



Так выглядел первый
вариант таблицы
элементов, составленный
Менделеевым в 1869 году.



Д. Менделеев Д. Коновалов
на закладке химической
лаборатории Санкт-
Петербургского
университета. 1892

Координационные (комплексные) соединения (КС)



**Датский химик Свен Иергенсен
(1837-1914)**

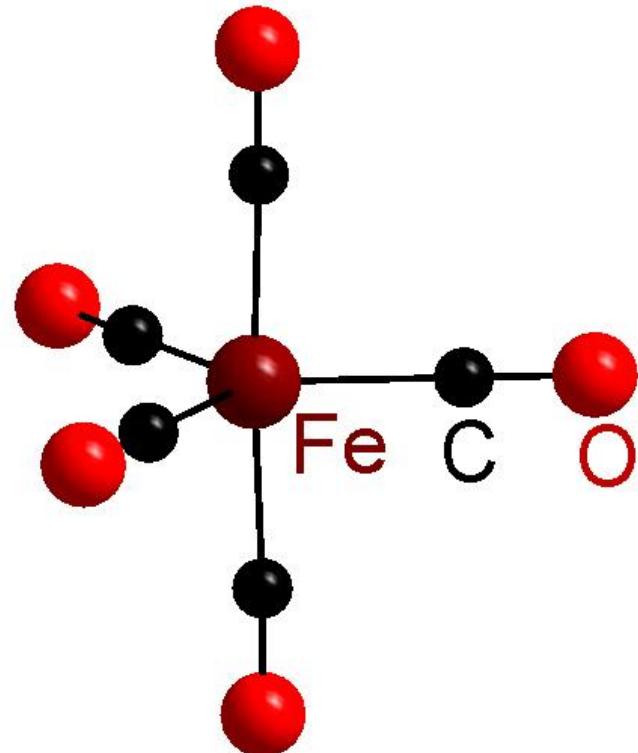
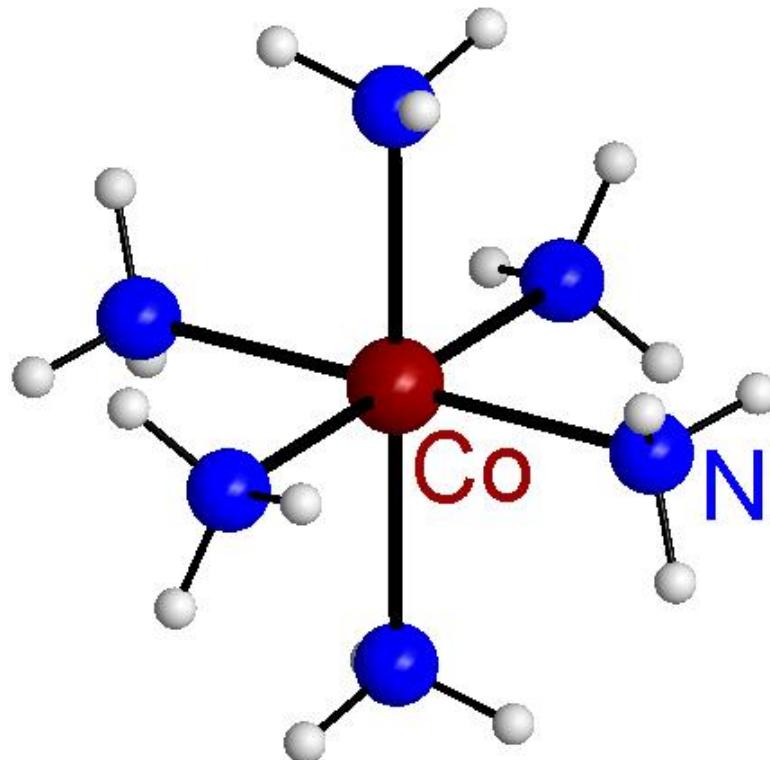


**Швейцарский химик Альфред
Вернер (1866-1919)**

В 1913 году шведский король Густав V вручил Альфреду Вернеру золотую медаль лауреата Нобелевской премии и диплом, в котором было указано, что премия присуждена "в признание его работ о природе связей в молекулах, которыми он по-новому осветил старые проблемы и открыл новые области для исследований, особенно в неорганической химии".



Комплекс означает центральный атом или ион металла, окруженный набором лигандов.

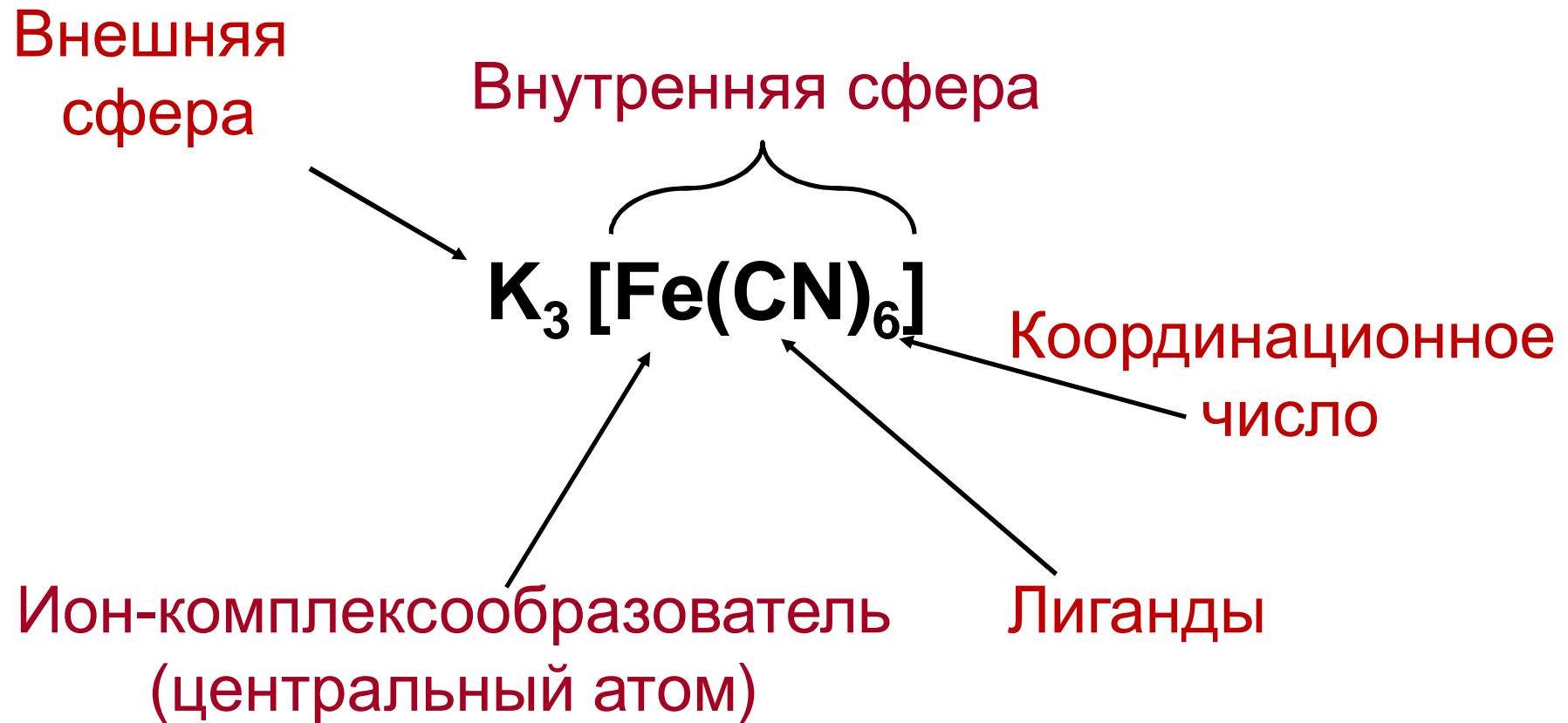


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - комплекс

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение (соль).

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – комплекс и комплексное соединение

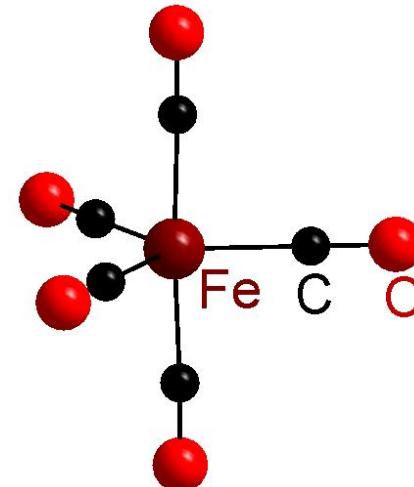
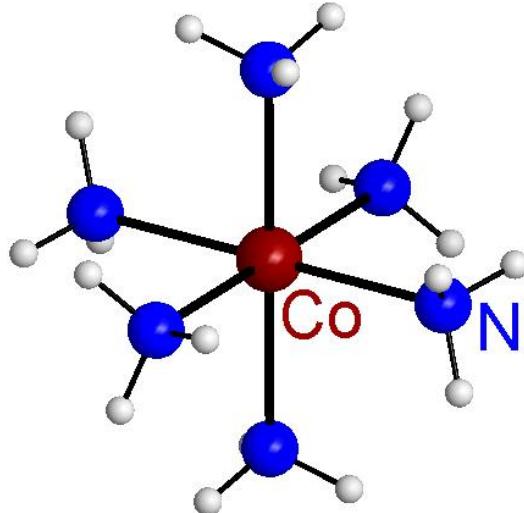
Строение комплексного соединения



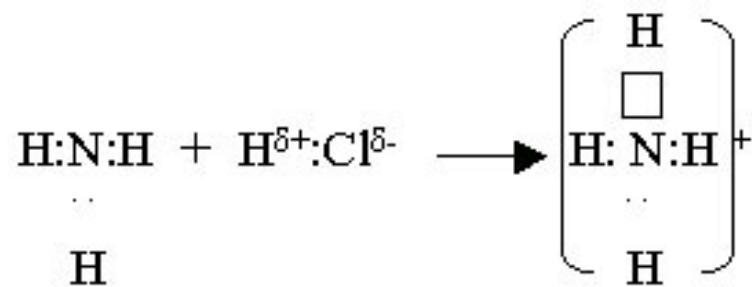
Лиганд – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

Донорный атом – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

Координационное число (КЧ) – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.



- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару (основание Льюиса), а центральный атом вакантную орбиталь (кислота Льюиса).



- **Координационные (комплексные) соединения характерны** прежде всего для d- элементов (а также f – элементов) – есть вакантные орбитали металла и они способны принимать электронную пару от лиганда.

Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот

F^- , Cl^- , Br^- , I^- (фторо-лиганд и т.д.)

Пример: $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Донорный атом О

Остатки кислородсодержащих кислот

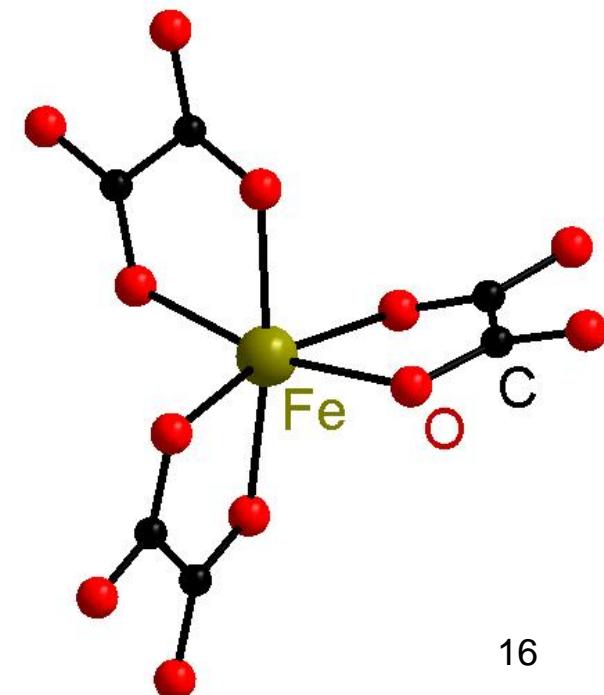
CH_3COO^- - ацетато-лиганд

CO_3^{2-} - карбонато-лиганд

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ - оксалато-лиганд

SO_4^{2-} - сульфато-лиганд

Пример: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ –
триоксалатоферрат(III) калия



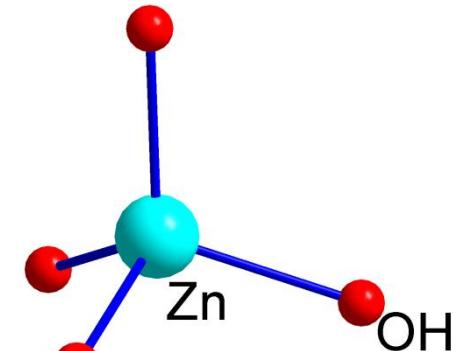
Донорный атом О

OH^- - гидроксо-лиганд

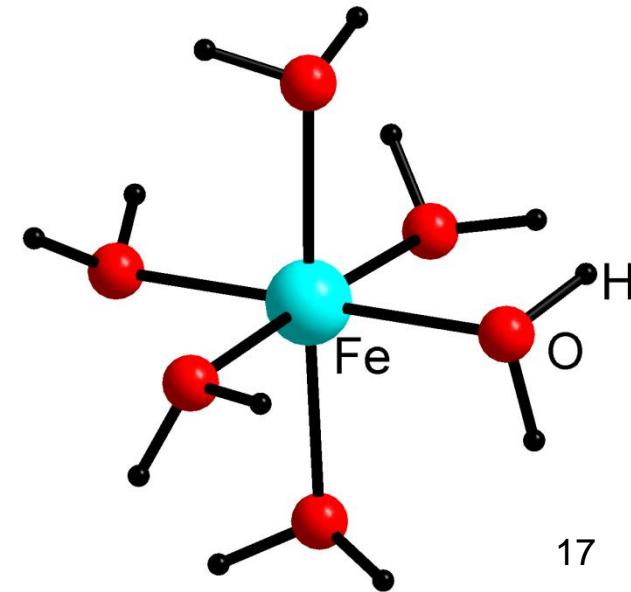
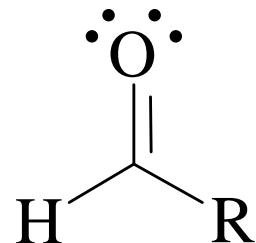
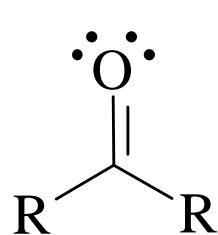
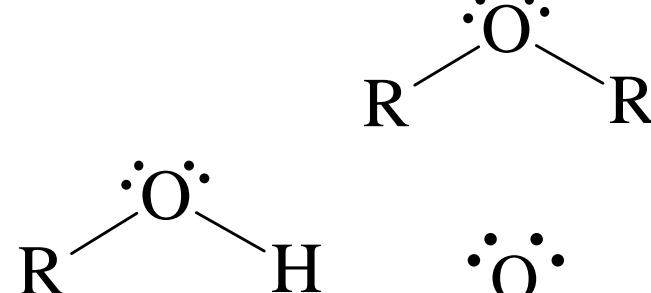
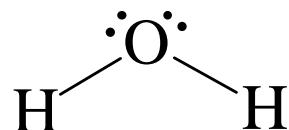
O^{2-} - оксо-лиганд

O_2^{2-} - пероксо-лиганд

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – *тетрагидроксоцинкат(II) калия*



Электронейтральные молекулы с донорными атомами О: H_2O – аква-лиганд
 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ – *перхлорат гексаакважелеза(III)*

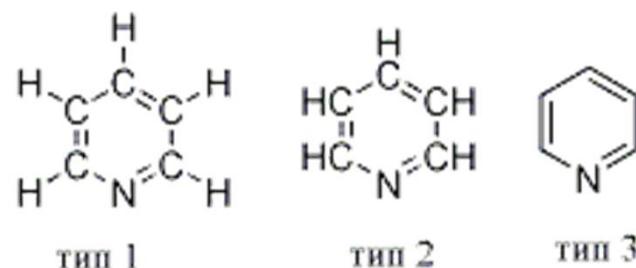


Электронейтральные молекулы с донорными атомами N

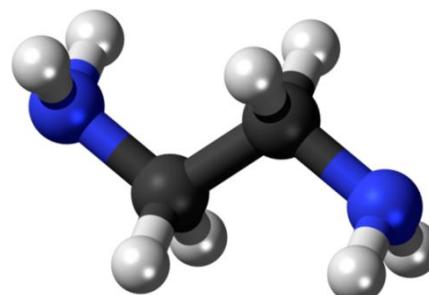
NH_3 – амин (лиганд)

R-NH_2 – амин (лиганд)

Пиридин (Py)



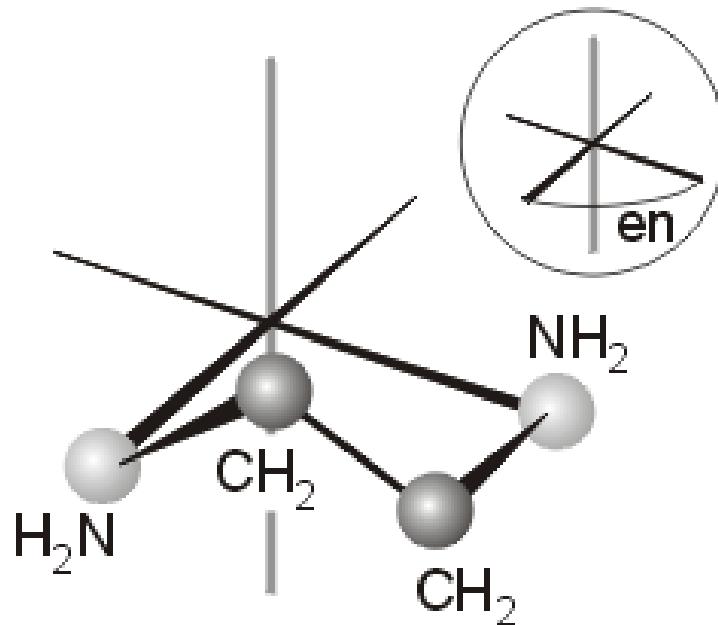
Этилендиамин (En)



$[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ – бис(этилендиамин)платина(II) хлорид

Полидентатные лиганды (*dentis* – лат. «зуб») – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько позиций в координационной сфере.

Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (*от греч. «клешня»*) – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.

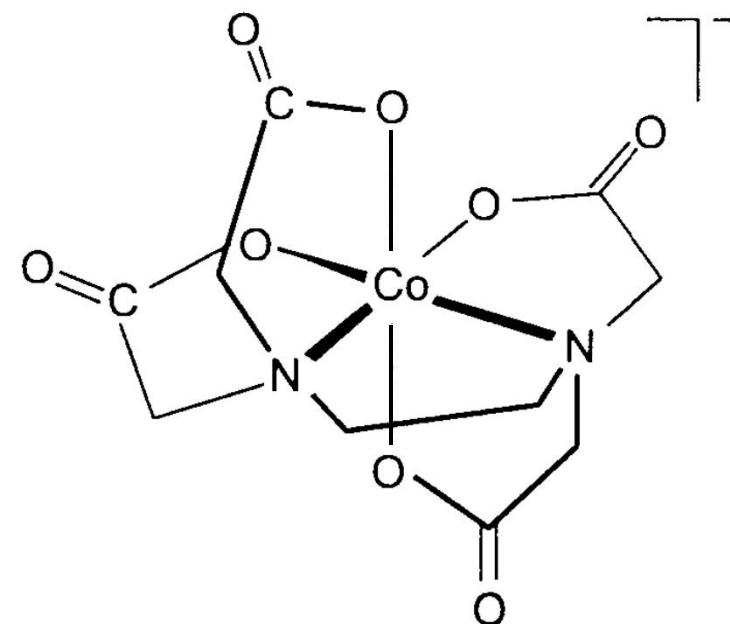
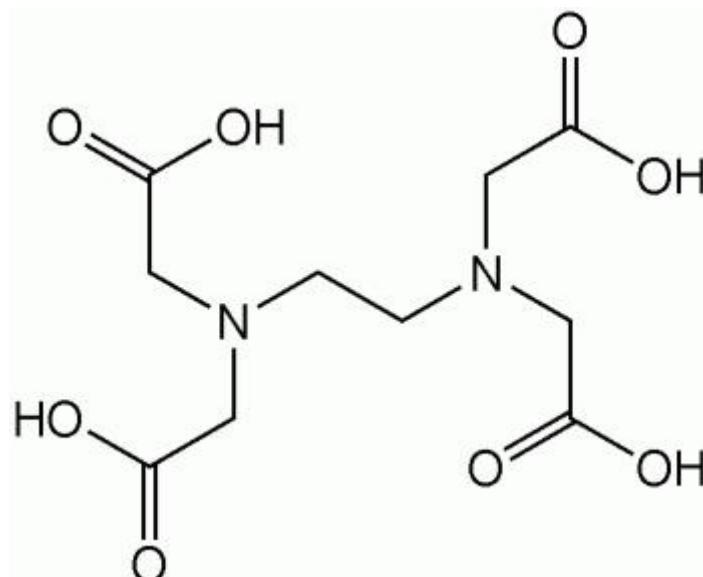


Этилендиамин (C₂H₄(NH₂)₂)

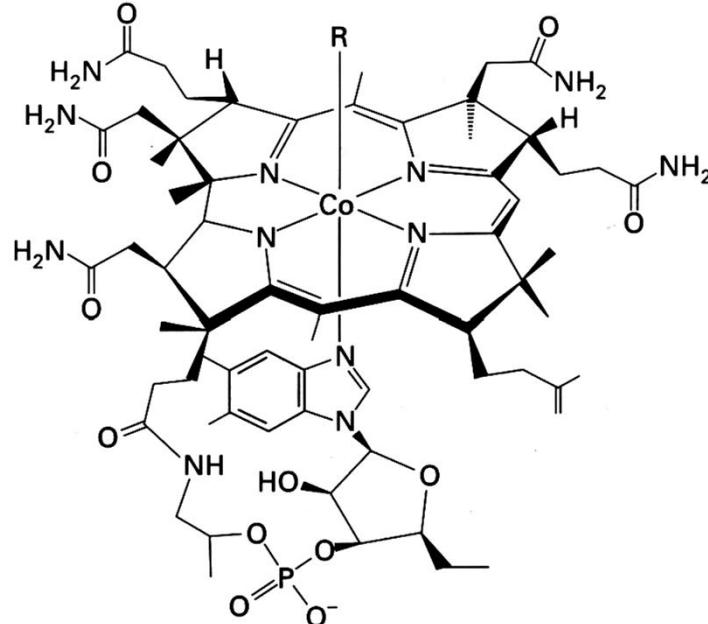
Этилендиаминтетрауксусная кислота.

Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.

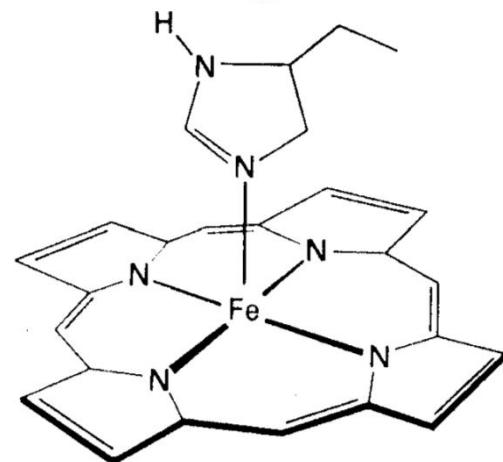
6 донорных атомов!



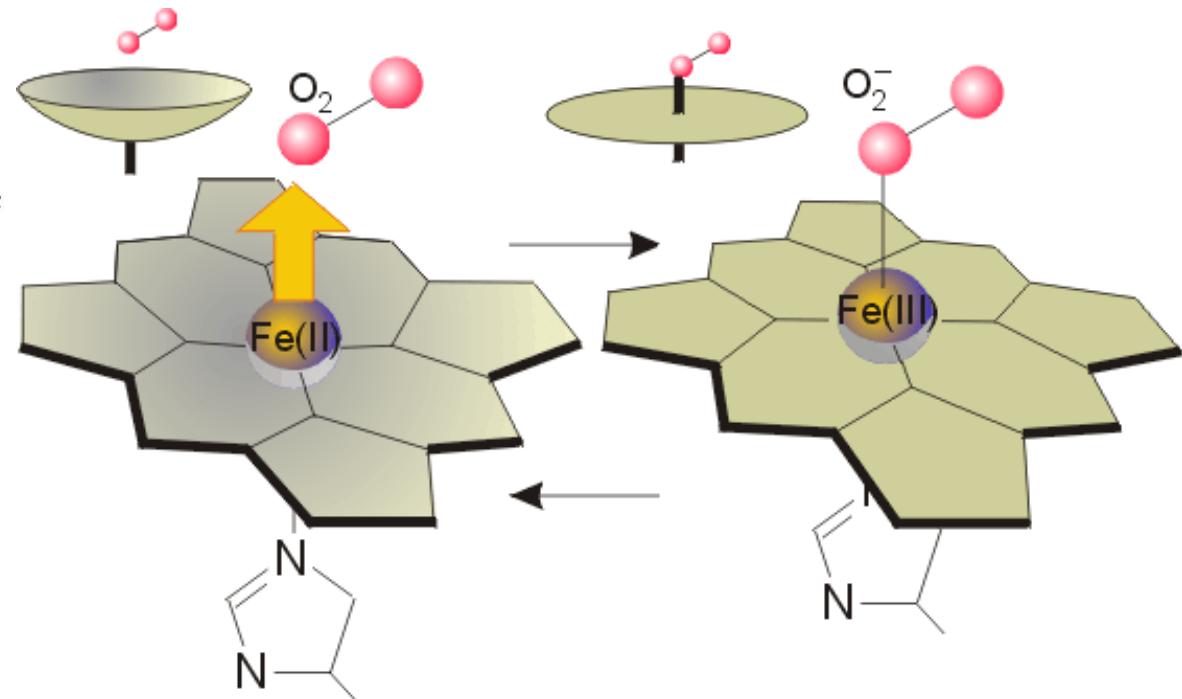
Кофермент – витамин В12



16 Coenzyme B₁₂ (R = adenosyl)



Гемоглобин



Порфириновый цикл, гемовое железо

Изомерия комплексных соединений

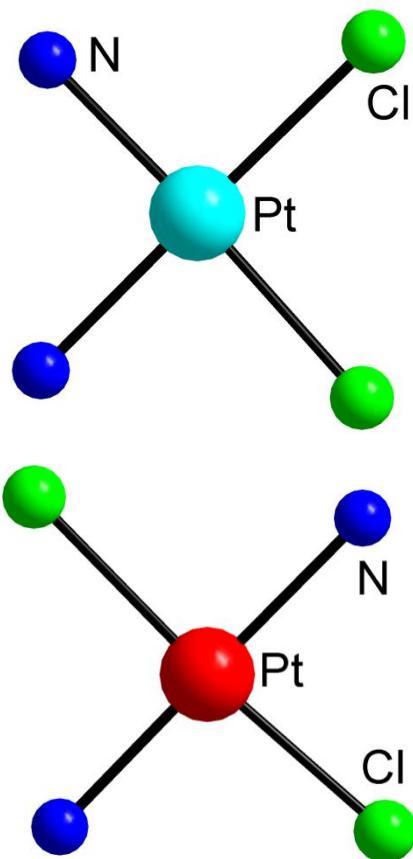
ИЗОМЕРИЯ

(от др.-греч. ἴσος — «равный», и μέρος — «доля, часть»)

Явление, заключающееся в существовании химических соединений (изомеров),

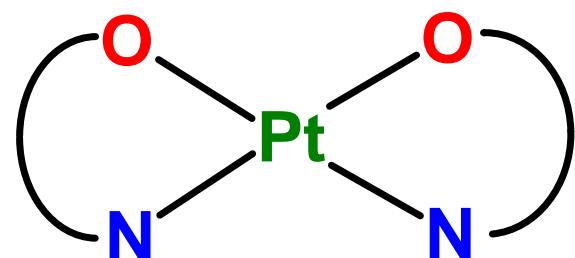
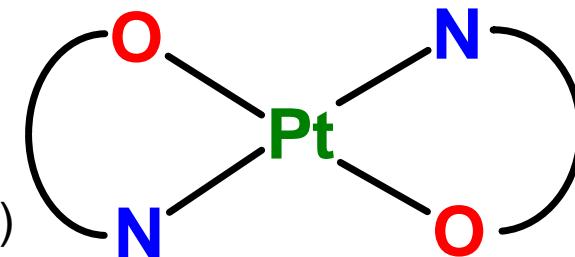
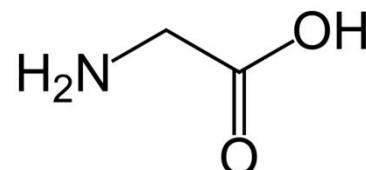
**одинаковых по составу и молекулярной массе,
но различающихся по строению или расположению
атомов в пространстве**
и, вследствие этого, по свойствам.

Геометрическая изомерия



Цис-и транс- изомеры, для квадратных частиц.

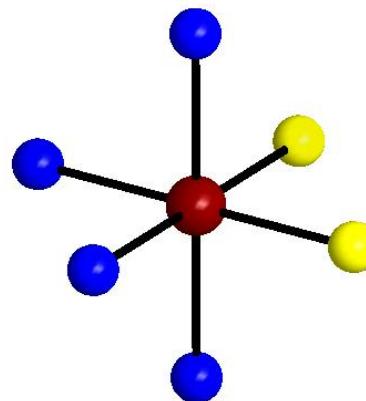
Глицин
(аминоуксусная кислота)



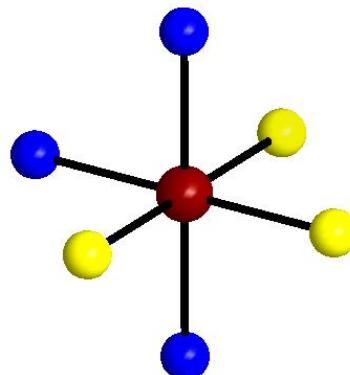
[Pt(Gly)₂] – диглицинатоплатина (II)
Транс – менее растворим в воде,
чем цис – изомер

Геометрическая изомерия

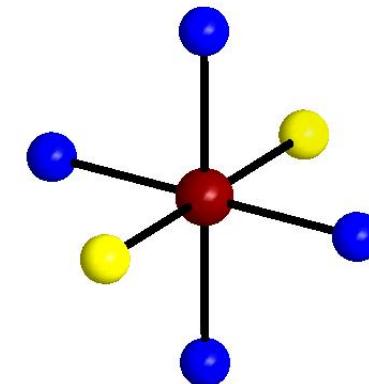
Для октаэдрических частиц



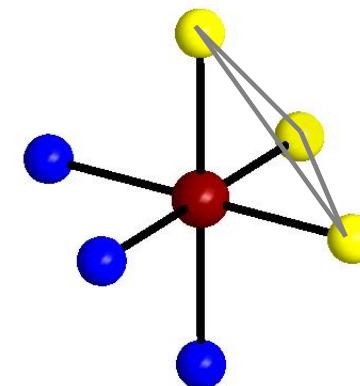
цис- (cis-)



ос- (mer-) реберный



транс- (trans-)



гран- (fac-) граневой

Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$ – пентаамминхлорокобальт (II) цианид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$ – пентаамминцианокобальт (II) хлорид

Частный случай ионизационной изомерии –
гидратная изомерия

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – три изомера (различные химические свойства)

Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Темно-зеленый

Связевая изомерия

Характерна для комплексов с **амбидентатными** лигандами.

Амбидентатный лиганд – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через **разные атомы, входящие в его состав**.

Например, тиоцианатный лиганд **NCS⁻** (роданид анион) может присоединяться к центральному атому комплекса через атом азота и через атом серы:

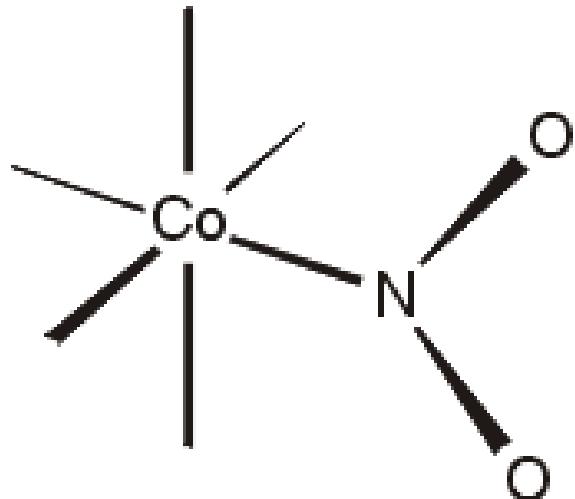
если донорный атом S – **тиоцианато-лиганд**,
если донорный атом N – **изотиоцианато-лиганд**

Связевая изомерия

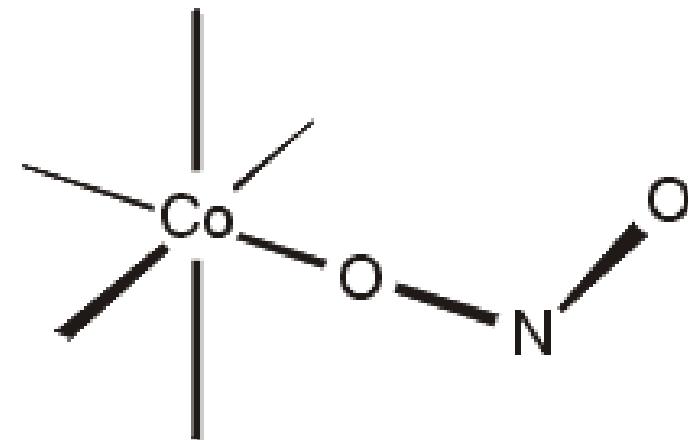
Остаток азотистой кислоты – нитрит ион



Нитро-



Нитрито-



Координационная изомерия

для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными



[Cu(NH₃)₄][PtCl₄] – фиолетовый цвет
тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)

[Pt(NH₃)₄][CuCl₄] – желто-коричневый цвет
тетрахлорокупрат тетрааммина платины(II)

Координационная полимерия

связана с изменение молекулярной
массы комплексного соединения



$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ – один атом платины,
оба изомера (цис- и транс) **желтого цвета**

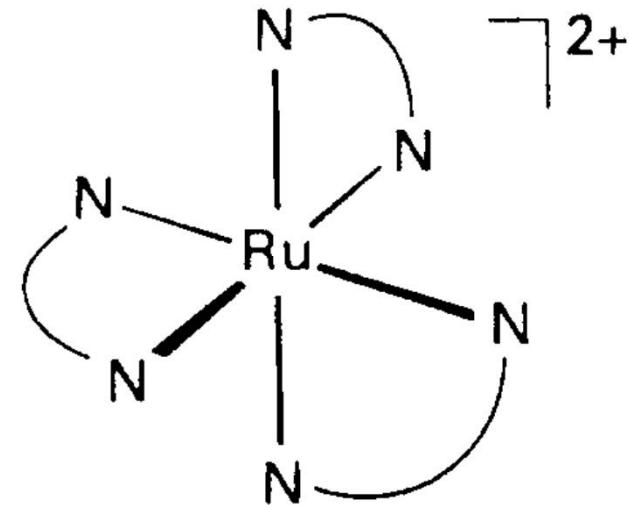
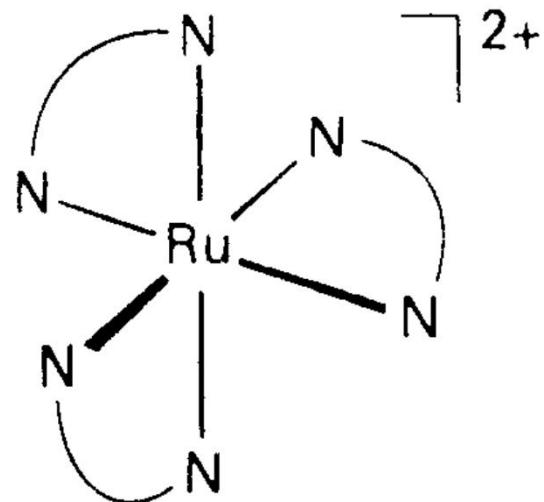
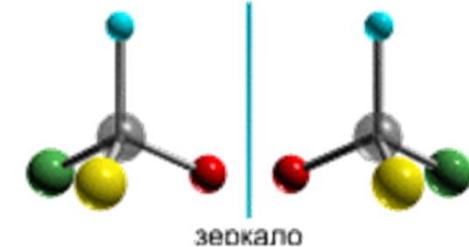
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – два атома платины,
зеленая соль Магнуса

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2[\text{PtCl}_4]$ – три атома платины,
золотистый цвет

Хиральность и оптическая изомерия

Хиральный комплекс - изображение в зеркале не совпадает с оригиналом (как правая и левая рука).

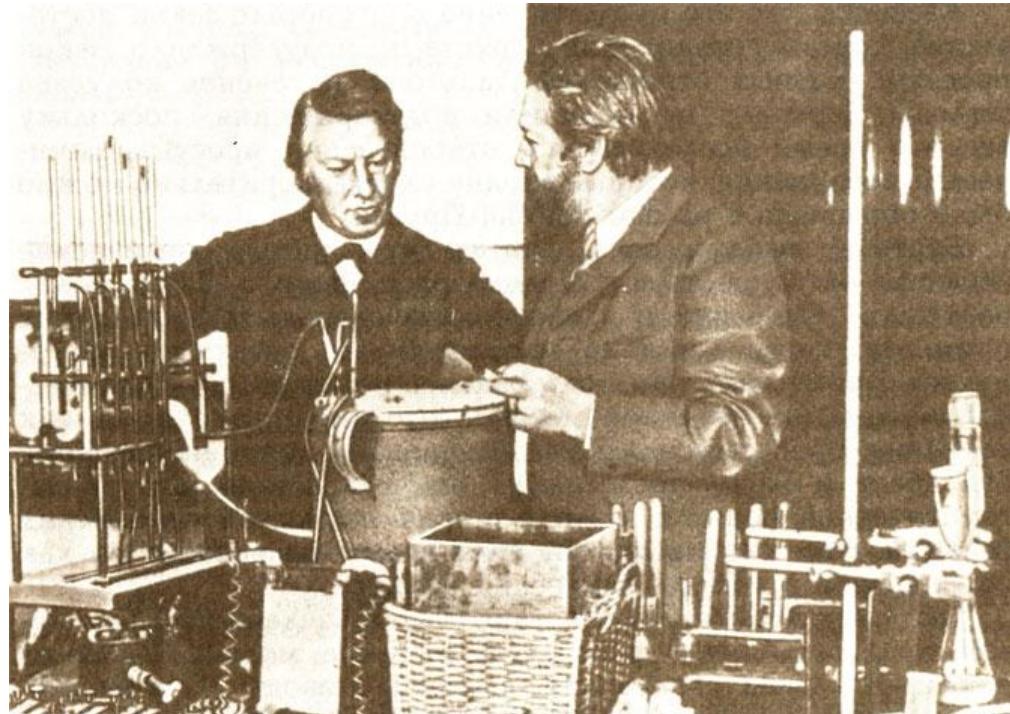
Два зеркальных изомера образуют **пару энантиомеров**.



Хиральные комплексы, если они стабильны и не переходят быстро друг в друга, являются **оптически активными** – врашают плоскость поляризации света в разных направлениях



Якоб Генрих Вант-Гофф и
Вильгельм Оствальд (около 1890 г.)



ВАНТ-ГОФФ (van't Hoff) Якоб Хендрик (1852 - 1911), нидерландский химик, один из основателей стереохимии, физической химии. Сформулировал теорию пространственного расположения атомов в молекулах (1874). Открыл законы химической кинетики и осмотического давления в растворах. Заложил (1886 - 89) основы количественной теории разбавленных растворов. Нобелевская премия (1901).

VII группа периодической системы

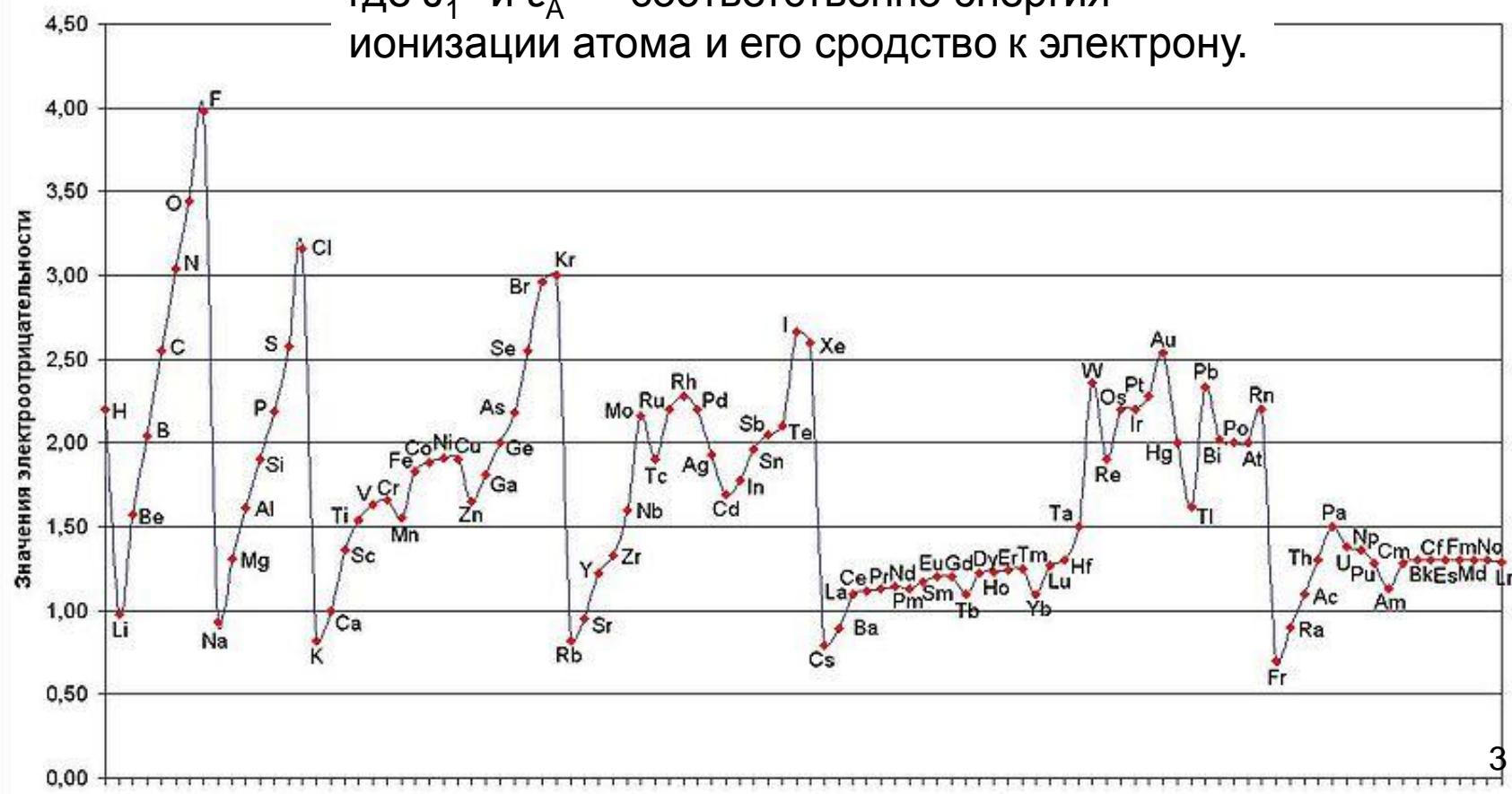
Общая характеристика

Свойство	Главная подгруппа	Побочная подгруппа
Внешние электроны	F, Cl, Br, J, At nS^2nP^5	Mn, Tc, Re $(n-1)d^5nS^2$
Электроотрицательность	F 3,98 Cl 3,16 Br 2,96 J 2,66 At 2,2	Mn 1,55 Tc 1,9 Re 1,9
Простые вещества	Неметаллы	Металлы
Высшая степень окисления	7+ (кроме фтора) Э ₂ O ₇ , HClO ₄ , KClO ₄	7+ M ₂ O ₇ , HReO ₄ , KMnO ₄
Низшая степень окисления	1- НЭ	Не характерна

Электроотрицательность (χ) — фундаментальное химическое свойство атома, количественная характеристика способности атома в молекуле притягивать к себе общие электронные пары.

$$\chi = \frac{1}{2} (J_1^A + \epsilon_A)$$

где J_1^A и ϵ_A — соответственно энергия ионизации атома и его сродство к электрону.



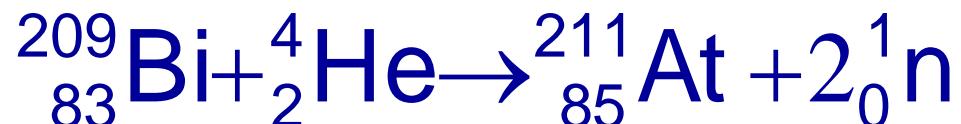
ГАЛОГЕНЫ

Распространенность в природе

- F > Cl > Br > J >> At ($\tau_{1/2}(^{210}\text{At}) = 8,1$ часа)
- CaF_2 – плавиковый шпат (флюорит)
- NaCl – галит, $\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$ – сильвинит, $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - карналлит, NaBr , NaJ – месторождения и природные воды
- NaJO_3 – в месторождениях нитратов щелочных металлов

Открытие элементов

- F_2 - открыт в 1886 г., Муассан (Франция)
- Cl_2 - открыт в 1774 г. Шееле (Швеция)
- Br_2 – открыт в 1825 г., Левиг (Германия) или Ж. Балар (Франция) в 1826 г.
- J_2 – открыт в 1811 г., Куртуа (Франция) – фабрикант производства мыла и соды; название дал Гей-Люссак в 1813 г.
- At – открыт в 1940 г. Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре (США); получен в циклотроне по ядерной реакции при бомбардировке Bi мишени α -частицами



МУАССАН (Moissan), Анри

28 сентября 1852 г. – 20 февраля 1907 г.

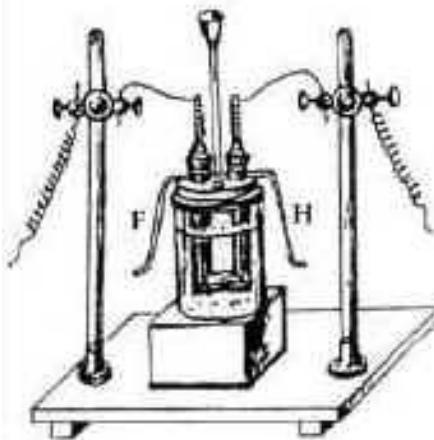


В 1906 г. Муассану была присуждена Нобелевская премия по химии «за большой объем проделанных им исследований, за получение элемента фтора и введение в лабораторную и промышленную практику электрической печи, названной его именем».

Поскольку фтор и его соединения высокотоксичны, они серьезно подрывали здоровье исследователей. Позднее Муассан так отзывался об этом периоде: «Фтор отнял у меня 10 лет жизни».



Нобелевский диплом Муассана



Происхождение названий

F – греческое *фторос* – разрушение, гибель

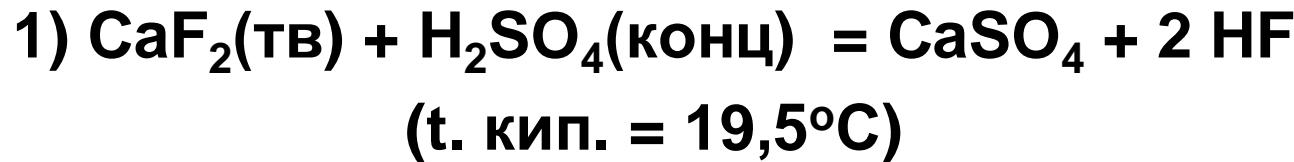
Cl – греческое *хлорос* – желто-зеленый

Br - греческое *бромос* – зловонный

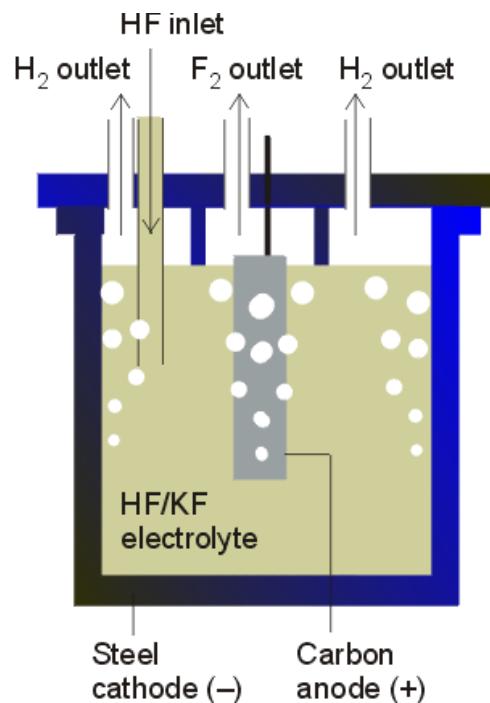
J – греческое *иоэдес* – темно-синий

At – греческое *астатос* – неустойчивый

Получение F₂



Электролиз расплава кислой соли:

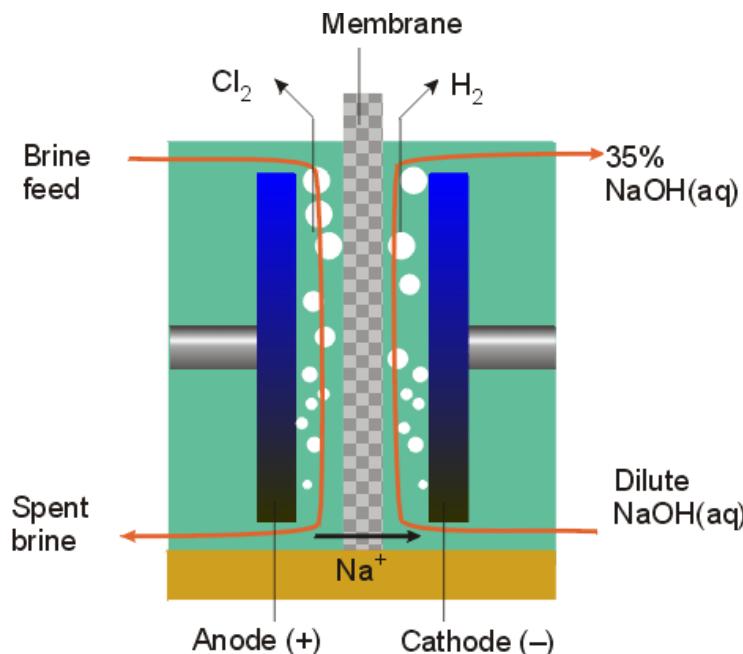
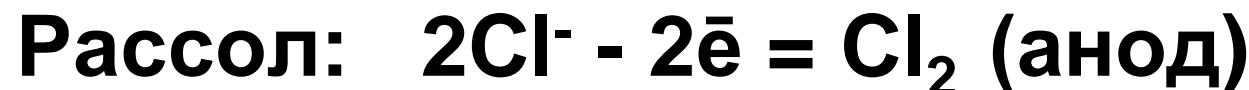


Ni и сплав Ni + Mo (монель),
политетрафторэтилен



Получение Cl₂

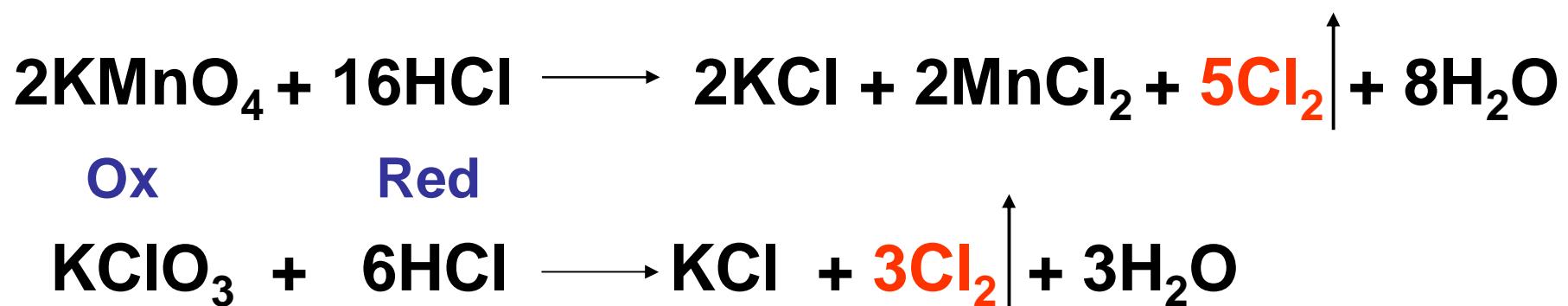
ЭЛЕКТРОЛИЗ



Анод покрывают RuO₂,
чтобы не происходило
окисление воды

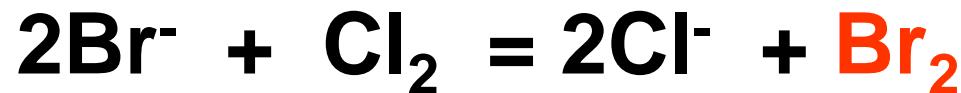
Лабораторные способы получения Cl₂

Взаимодействие конц. HCl с разными окислителями: KMnO₄, K₂Cr₂O₇ (t°C) , MnO₂ (t°C), KClO₃, PbO₂.



Получение Br₂

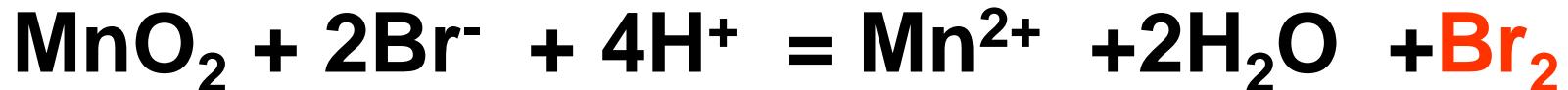
- Промышленный – хлорирование рассолов, содержащих Br⁻ (морская вода и вода некоторых озер)



pH ~ 3,5

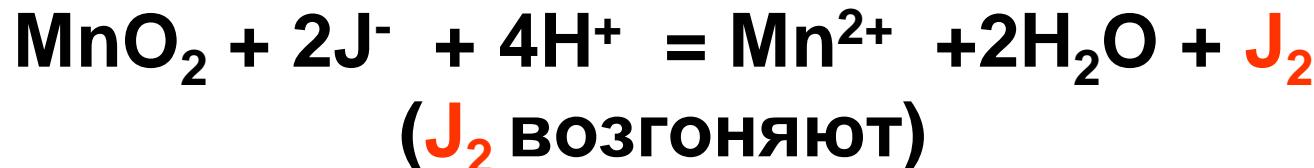
t кипения = 58,8°C (отгоняют потоком воздуха)

- Лабораторный способ (редко)



Получение J₂

- Лабораторный способ (редко)



- Промышленный – хлорирование растворов, содержащих J⁻



- Избыток Cl₂:



- Иодаты осторожно восстанавливают:



Галеноводороды HX

В газовой фазе: $H^{\delta+} \rightarrow X^{\delta-}$ (полярная ковалентная связь)

Дипольный момент: HF > HCl > HBr > HJ
(Д) 1.91 1.04 0.79 0.38

В водных растворах:

HF – слабая ($K_a = 7,2 \cdot 10^{-5}$)

HCl, HBr, и HJ (сильные кислоты)

Нивелирующее влияние воды на кислотные свойства.

Степень диссоциации α в 0,1М растворе (18°C):
HF (10%), HCl (92,6%), HBr (93,5%), HJ (95%)

Особенности HF

HF (жидкий) – сильная кислота

HF (газ) - сильная кислота

HF (в воде) - слабая кислота

Самоионизация жидкого HF



Прочная водородная связь 165 кДж/моль,
энергия ков. связи H-F равна 565 кДж/моль.

Жидкий HF – растворитель, реагирует с
металлами (если не образуется прочная
защитная пленка AlF_3 , MgF_2 , NiF_2)



Получение НХ

А) Синтез из простых веществ



Для увеличения выхода надо снижать Т, но
это снижает скорость реакции

HF – Реакция идет со взрывом

Степень диссоциации НХ при 1000°C, 1 атм:

HCl – 0,014% (можно использовать)

HBr - 0,5%

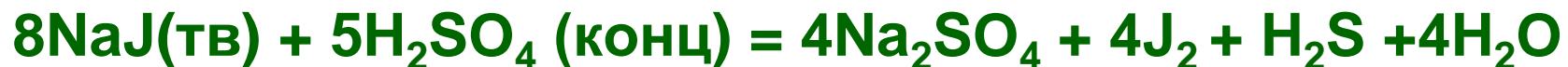
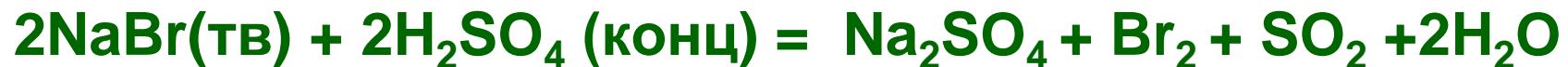
HJ – 33%

Получение HX

Б) Из солей реакцией ионного обмена

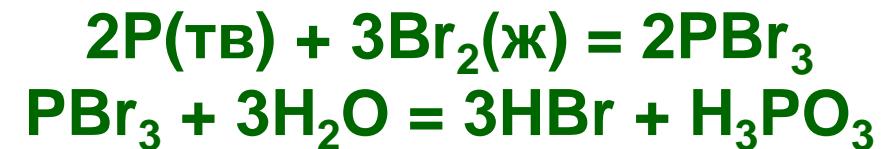


Но!!!!



Аналогично получают HJ

В) Гидролиз галогенидов неметаллов



Ox/red свойства HX

HX	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+ MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₂ , ClO ₃ ⁻ , PbO ₂ , F ₂
HBr	++ Cl ₂ , H ₂ SO ₄ (конц.)
HJ	+++ Br ₂ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺

**Галогениды металлов – твердые в-ва,
ионные кристаллы, как правило,
растворимы в воде.**

**Не растворимы в воде: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 ,
 CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)**

**Фториды почти все не растворимы, за
исключением MF (М- щелочной металл),
 AgF , NH_4F**

Галогениды неметаллов

Газы: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5

Жидкие: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3

Твердые: BJ_3 , PCl_5



Ox/red свойства HX

HX	Окислитель
HF	Окисление только на аноде!
HCl	+ MnO ₄ ⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₂ , ClO ₃ ⁻ , PbO ₂ , F ₂
HBr	++ Cl ₂ , H ₂ SO ₄ (конц.)
HJ	+++ Br ₂ , H ₂ O ₂ , HNO ₃ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺

**Галогениды металлов – твердые в-ва,
ионные кристаллы, как правило,
растворимы в воде.**

**Не растворимы в воде: AgX , PbX_2 , Hg_2X_2 ,
 CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)**

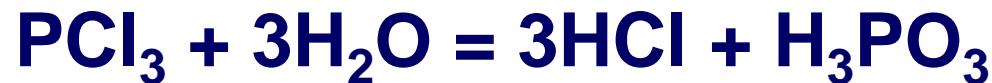
**Фториды почти все не растворимы, за
исключением MF (М- щелочной металл),
 AgF , NH_4F**

Галогениды неметаллов

Газы: BF_3 , SiF_4 , PF_3 , PF_5

Жидкие: BCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , POCl_3

Твердые: BJ_3 , PCl_5



КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Оксиды фтора

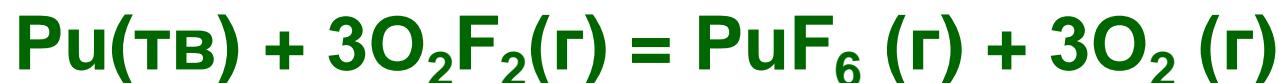
$F_2 + O_2$ – нет реакции при температурах 100-1000°C



OF_2 – бесцветный газ, устойчив, сильный фторокислитель, но более слабый, чем F_2 (не реагирует со стеклом).



Дифторид дикислорода O_2F_2 – газ, разлагается выше -100°C.



Взаимодействие X_2 с водой

Особенности F_2 рассмотрены ранее.

**Физическое растворение
и химические реакции.**

При низких температурах можно выделить гидрат $Cl_2 \cdot 7,3H_2O$.

Суммарная растворимость (с учетом всех форм) при $20^{\circ}C$.

$Cl_2 - 0,73\%$; $Br_2 - 3,6\%$; $I_2 - 0,03\%$

**Увеличение растворимости:
 $KJ + J_2 = KJ_3$**

Химическое взаимодействие с водой



Реакция диспропорционирования обратима.

$$K = 4 \cdot 10^{-4} (X = Cl); 7 \cdot 10^{-9} (X = Br); 2 \cdot 10^{-13} (X = J)$$

В щелочной среде равновесие сдвинуто вправо



$$K = 10^{15} (X = Cl); 10^8 (X = Br); 30 (X = J)$$

Диспропорционирование гипогалогенид- ионов



$K > 10^{15}$, но для $X = Cl, Br$ реакция кинетически затруднена и идет только при нагревании

Использование в промышленности

«Жавелева» вода



Отбеливание тканей, бумаги

Хлорная (белильная) известь (хлорка)



Кислородсодержащие кислоты и их соли

X=Cl

Степень окисления 1+

HXO , NaXO (оксохлорат водорода, оксохлорат натрия)

Гипохлористая (хлорноватистая) кислота, гипохлориты.

Степень окисления 3+

$\text{H}X\text{O}_2$ (диоксохлорат водорода), NaXO_2

Хлористая кислота, хлориты.

Степень окисления 5+

$\text{H}X\text{O}_3$ (триоксохлорат водорода), NaXO_3

Хлорноватая кислота, хлораты.

Степень окисления 7+

$\text{H}X\text{O}_4$ (тетраоксохлорат водорода), NaXO_4

Хлорная кислота, перхлораты.

Кислородсодержащие кислоты и их соли

Степень окисления 1+

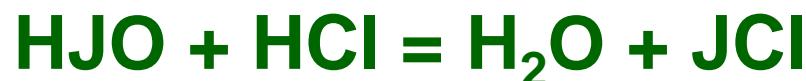
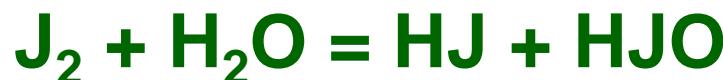
HJO: HClO, HBrO, HJO

$K_a = 10^{-8}$ ($X = Cl$), 10^{-9} ($X=Br$), 10^{-11} ($X=J$)

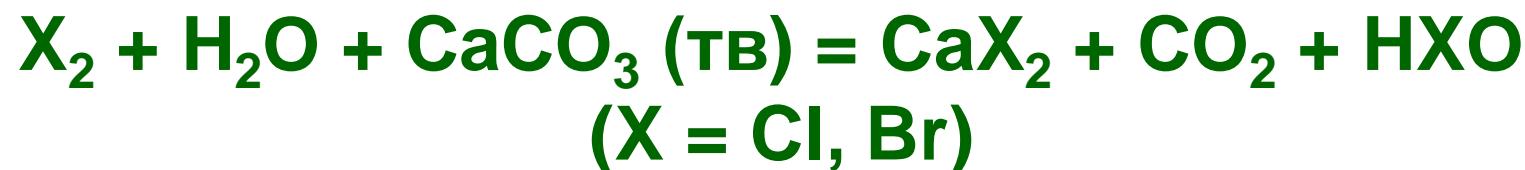
Амфотерные свойства HJO



Растворимость J_2 в соляной кислоте
увеличивается



Получение кислот НХО



Соли подвергаются гидролизу ($pH > 7$)



Кислоты НХО являются сильными окислителями

Уменьшение окислительных свойств



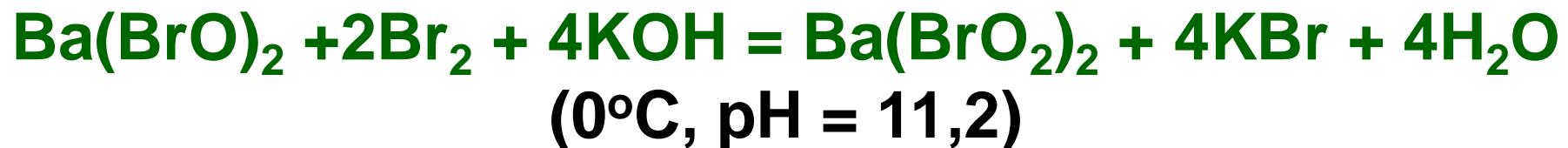
Уменьшение скорости ox/red реакций



Степень окисления +3

Нет HJO_2 и нет примеров солей

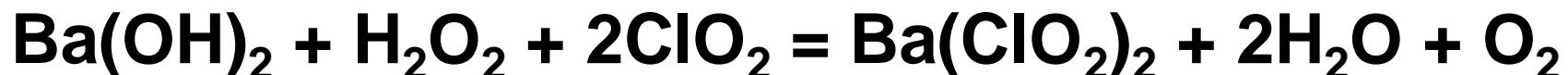
Нет HBrO_2 , только ОДИН пример соли



Для кислоты HClO_2 и ее солей характерны реакции диспропорционирования (особенно быстро в кислой среде). Соли взрывают!!



Получение



Степень окисления +5

Сильные кислоты HXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

HClO_3 и HBrO_3 – только растворы (до 40%)

HJO_3 – получена твердая и в растворах

Обезвоживание (P_4O_{10})



Разложение при нагревании 40% р-ров:



Получение соединений X(+5)

ХЛОРАТЫ

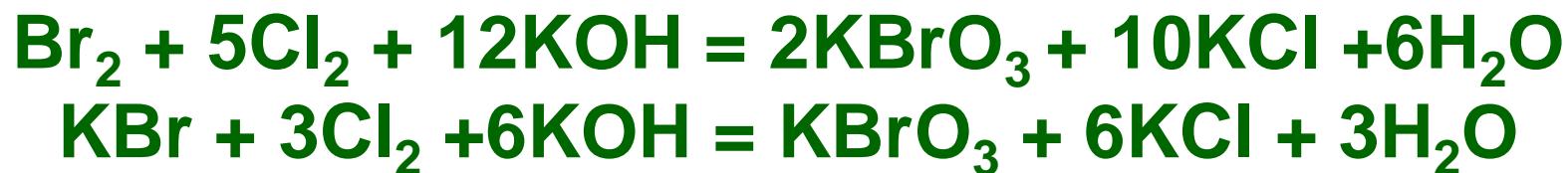
Электрохимическое окисление хлоридов



Или:



БРОМАТЫ

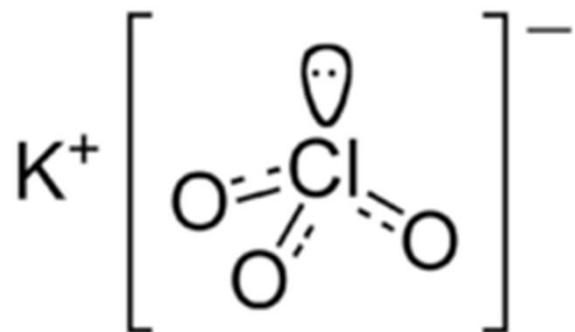


ИОДАТЫ



Бертолетова соль (хлорат калия)

Впервые получена Клодом Бертолле в 1786 году при пропускании хлора через горячий концентрированный раствор гидроксида калия:



Смеси хлората калия с восстановителями (фосфором, серой, органическими соединениями) **взрывчаты** и чувствительны к трению и ударам, чувствительность повышается в присутствии броматов и солей аммония.

Ox/red свойства X(+5)

Все X(+5)– сильные окислители, как правило, восстанавливаются до X⁻



Разложение твердых солей при нагревании



Лабораторный способ получения O_2



Нагревание до 300 – 350°С



Соединения X(+7)

HClO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HBrO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HJO_4 – метаиодная кислота, $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$

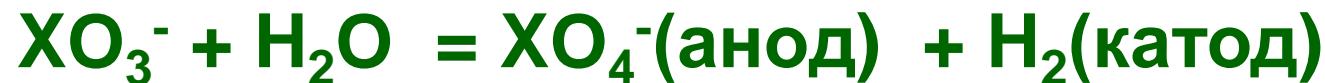
H_5JO_6 – ортоиодная кислота, $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$;
 $K_{a2} = 10^{-9}$

Растворимые соли NaXO_4 , NaH_4JO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$

Нерастворимые соли KClO_4 , Ag_5JO_6 , $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$,
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$

Получение соединений X(+7)

Электролиз



Реакции в растворах:



1968 год: облучение нейtronами Rb_2SeO_4



Свойства соединений X(+7)

Проявляют сильные окислительные свойства при нагревании (расплавы)

ПЕРХЛОРАТЫ ВЗРЫВАЮТСЯ!!!!!!



кислородсодержащие кислоты и их соли

Степень окисления 1+

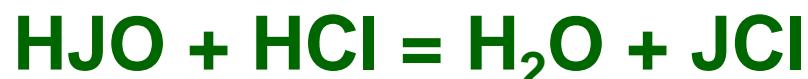
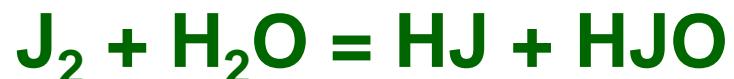
HJO: HClO, HBrO, HJO

$K_a = 10^{-8}$ ($X = Cl$), 10^{-9} ($X=Br$), 10^{-11} ($X=J$)

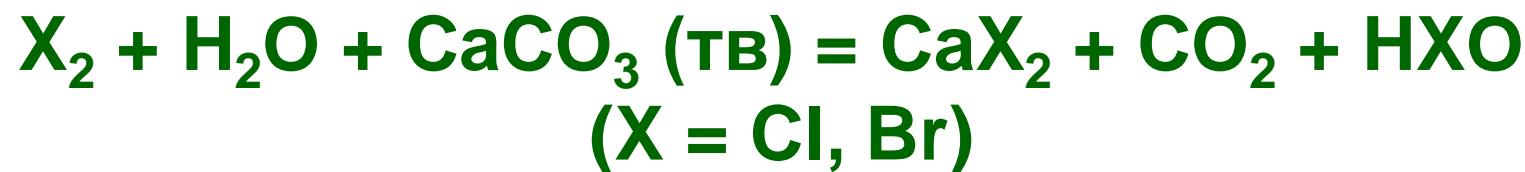
Амфотерные свойства HJO



**Растворимость J_2 в соляной кислоте
увеличивается**



Получение кислот НХО



Соли подвергаются гидролизу (рН > 7)



Кислоты НХО являются сильными окислителями

Уменьшение окислительных свойств



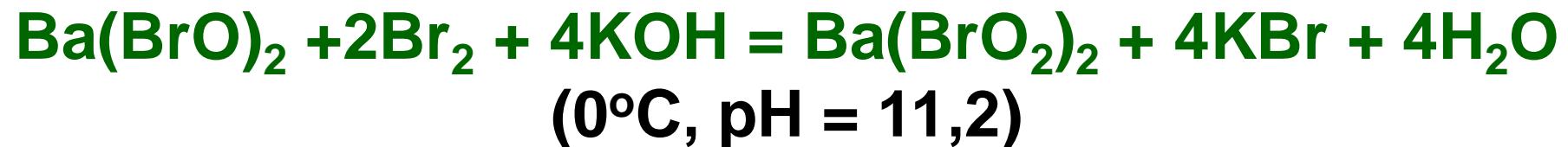
Уменьшение скорости ox/red реакций



Степень окисления +3

Нет HJO_2 и нет примеров солей

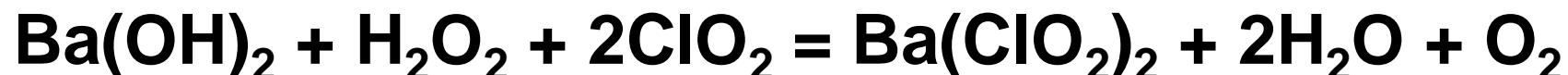
Нет HBrO_2 , только ОДИН пример соли



Для кислоты HClO_2 и ее солей характерны реакции диспропорционирования (особенно быстро в кислой среде). Соли взрывают!!



Получение



Степень окисления +5

Сильные кислоты HXO_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

HClO_3 и HBrO_3 – только растворы (до 40%)

HJO_3 – получена твердая и в растворах

Обезвоживание (P_4O_{10})



Разложение при нагревании 40% р-ров:



Получение соединений X(+5)

ХЛОРАТЫ

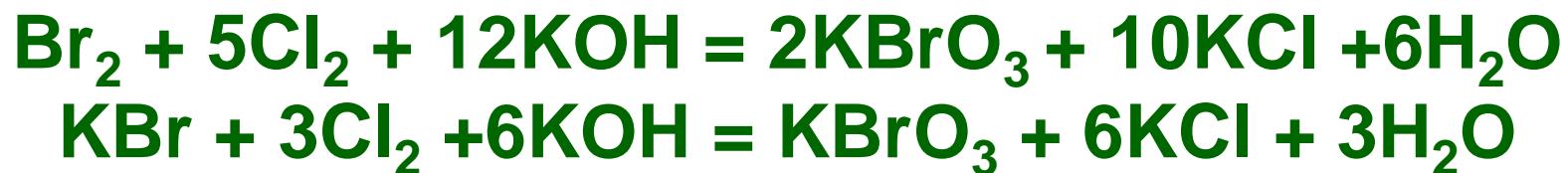
Электрохимическое окисление хлоридов



Или:



БРОМАТЫ

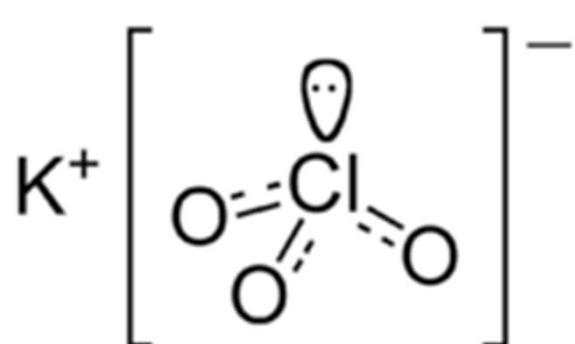


ИОДАТЫ



Бертолетова соль (хлорат калия)

Впервые получена Клодом Бертолле в 1786 году при пропускании хлора через горячий концентрированный раствор гидроксида калия:



Смеси хлората калия с восстановителями (фосфором, серой, органическими соединениями) **взрывчаты** и чувствительны к трению и ударам, чувствительность повышается в присутствии броматов и солей аммония.

Ox/red свойства X(+5)

Все X(+5)– сильные окислители, как правило, восстанавливаются до X⁻



Разложение твердых солей при нагревании



Лабораторный способ получения O_2



Нагревание до 300 – 350°С



Соединения X(+7)

HClO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HBrO_4 – получены 100% растворы
(взрывоопасно!), сильная кислота

HJO_4 – метаиодная кислота, $K_a = 3 \cdot 10^{-2}$

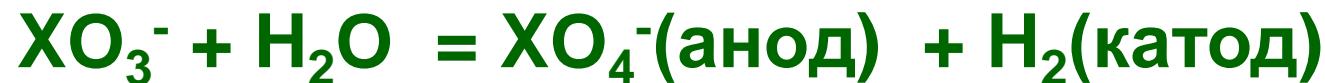
H_5JO_6 – ортоиодная кислота, $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$;
 $K_{a2} = 10^{-9}$

Растворимые соли NaXO_4 , NaH_4JO_6 , $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$

Нерастворимые соли KClO_4 , Ag_5JO_6 , $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$,
 $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$

Получение соединений X(+7)

Электролиз



Реакции в растворах:



1968 год: облучение нейtronами Rb_2SeO_4



Свойства соединений X(+7)

Проявляют сильные окислительные свойства при нагревании (расплавы)

ПЕРХЛОРАТЫ ВЗРЫВАЮТСЯ!!!!!!



Межгалоидные соединения

XY	XY_3	XY_5	XY_7	Агрегатное состояние
ClF	ClF_3	ClF_5		газ
BrF	BrF_3	BrF_5		жидкость
IF (неуст.)	$(IF_3)_n$	IF_5	IF_7	жидкость

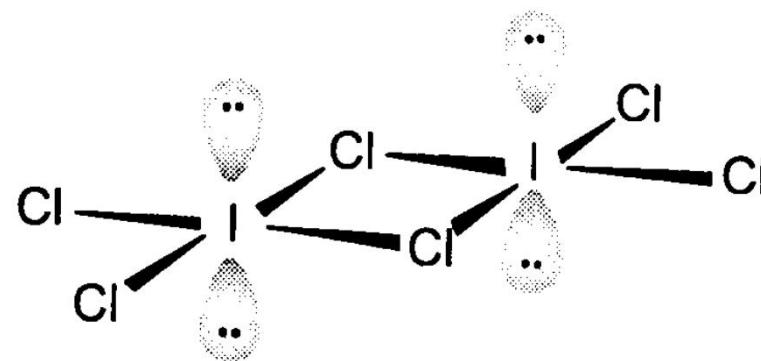
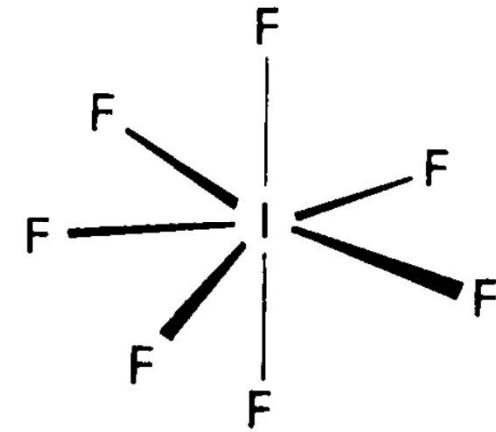
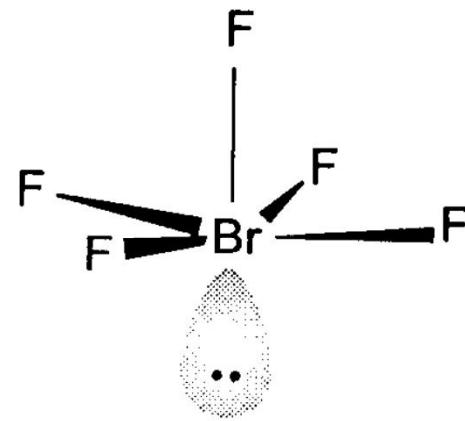
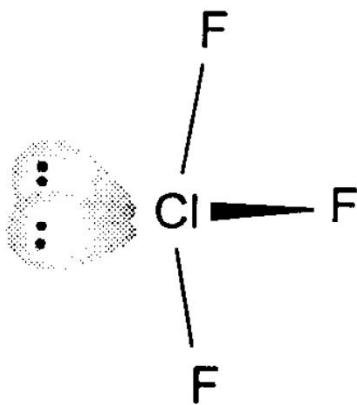
Кристаллические вещества

Хлориды: $BrCl$, JCl , $JCl_3(J_2Cl_6)$

Бромиды: JBr



Межгалоидные соединения



Межгалоидные соединения

Чаще всего используют ClF_3 и BrF_3

Окислители, бурно реагируют с органикой (взрыв), горит асбест, вытесняют кислород из оксидов.

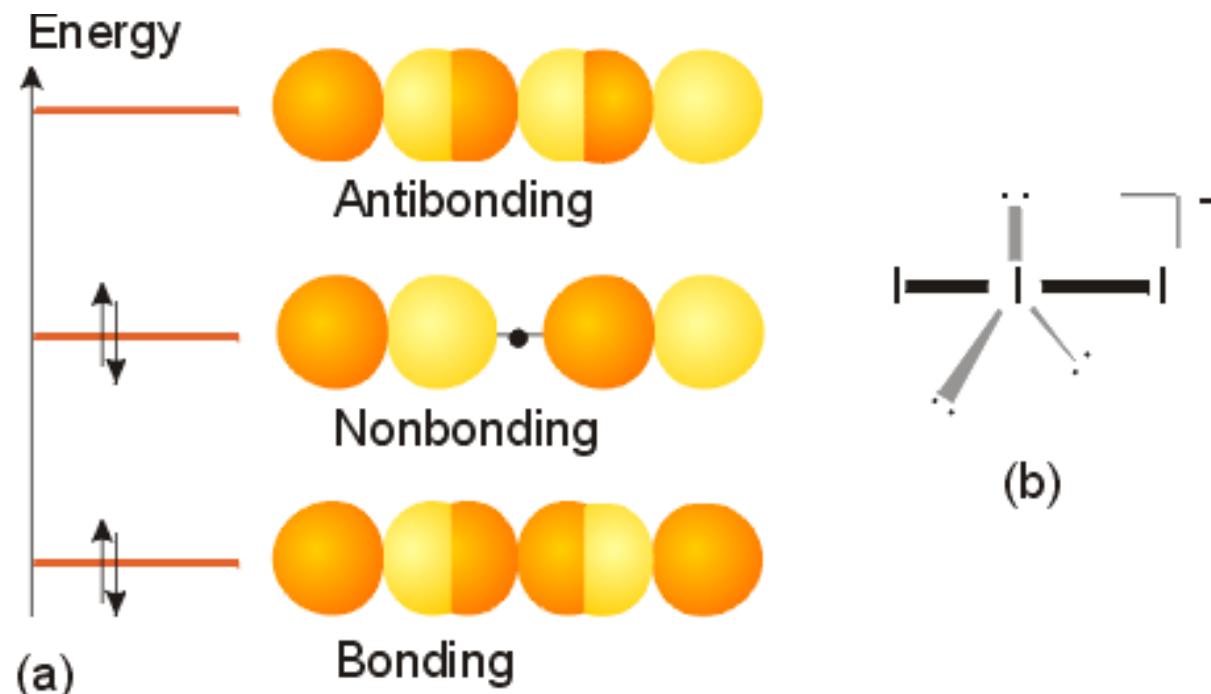


Используют в промышленности для получения UF_6



Полиийодиды

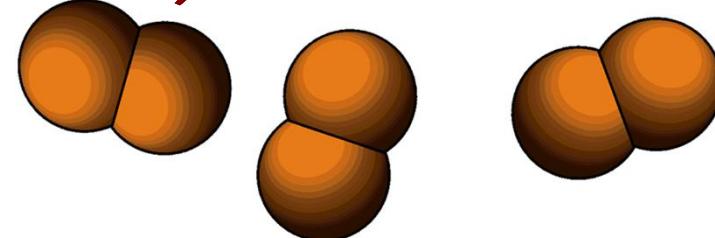
Тяжелые галогены (особенно иод) являются кислотами Льюиса, особенно по отношению к молекулам, донорам электронных пар



Синяя реакция йода с крахмалом (амилозой)

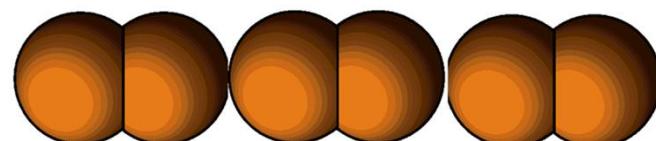
Расстояние между атомами в молекуле йода

$$|\text{--I} \quad 2.7 \text{ \AA}$$



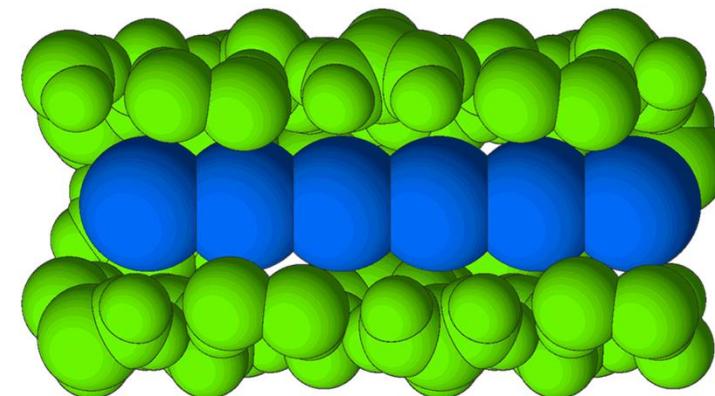
Расстояние между атомами соседних молекул

$$|\dots|\text{--I} \quad 4.3 \text{ \AA}$$



При включении в канал амилозы молекулы йода полимеризуются

$$|\text{--I} \quad 3.1 \text{ \AA}$$



**Побочная
подгруппа
VII группы
периодической
системы**

Mn, Tc, Re $(n-1)d^5ns^2$

	Электро отриц.	Степени окисления
Mn	1,60	0,+2,+3,+4,(+5), +6, +7
Tc	1,36	0,(+3),+4,(+5), +6, +7
Re	1,46	0,(+3),+4,(+5), +6, +7

Свойства Tc и Re очень похожи и сильно
отличаются от свойств Mn

Содержание в земной коре и минералы

Mn – 15 место

$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (пиролюзит),

Mn_2O_3 (браунит),

Tc – первый искусственный элемент,

${}^{97}\text{Tc}$: $t_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ лет

**Re – 81 место, очень редкий и
рассеянный**

Открытие элементов

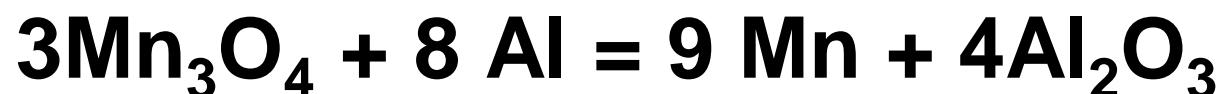
- **Mn** – шведы К.Шееле и Ш.Ган в 1774 г.
Мангановый камень (пиролюзит)
ремесленники добавляли в стекло
- **Tc** – в 1871 г. Д.И. Менделеев предсказал
существование экамарганца; итальянцы
Сегре и Перрье получили в 1936 г.
$$^{98}\text{Mo} + ^2\text{D} = ^{99}\text{Tc} + ^1\text{n}$$
- **Re** – в 1925 г. немцы супруги Ноддак.
По имени Рейнской провинции.

Получение

- Дешевый метод



- Дорогой метод – алюмотермия



Применение

- **Mn** – марганцевые стали (твердость, износостойчивость).
Микроудобрения
- **Tc** – радиодиагностика
- **Re** – сплавы (жаропрочность, кислотоустойчивость), катализатор гидрирования

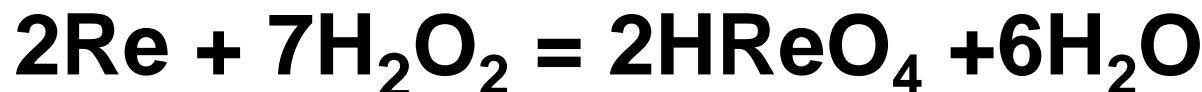
Свойства простых веществ

	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{кип}}$, °C	d, г/см³
Mn	1244	2120	7,43
Tc	2200	4600	11,5
Re	3180	5640	21,03

Хим. свойства простых веществ

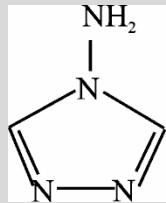
Положение в ряду напряж. металлов

....Mg Mn Zn...H Cu Tc Re...

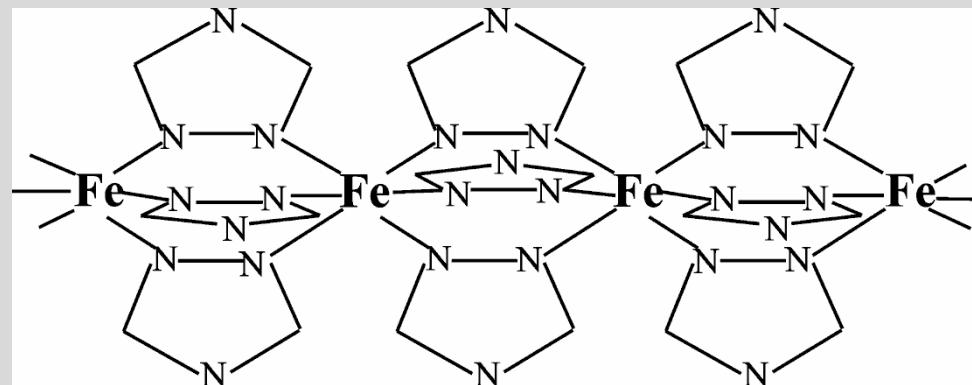


ОПЫТЫ !

Термохромные комплексы Fe(II)



NH₂thr - 4-амино-1,2,4-триазол



Комплекс $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{thr})_3(\text{NO}_3)_2$

Температура спинового и термохромного перехода $T_c = 342\text{K}$ (69°C)

Растворение малорастворимых осадков Ag за счет комплексообразования

- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$
- $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ $K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]} = 9,3 \cdot 10^{-8}$
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow + 2\text{NH}_3$ $\text{ПР}_{\text{AgBr}} = 5,0 \cdot 10^{-13}$
- $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$ $K_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]} = 3,5 \cdot 10^{-14}$
- $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,1 \cdot 10^{-17}$
- $\text{AgI} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (избыток) $\rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{I}^-$
- $2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5,0 \cdot 10^{-51}$

$$K_{\text{AgL}_2} = [\text{Ag}^+][\text{L}]^2 / [\text{AgL}_2]$$

$$\text{ПР}_{\text{AgL}'} = [\text{Ag}^+][\text{L}']$$

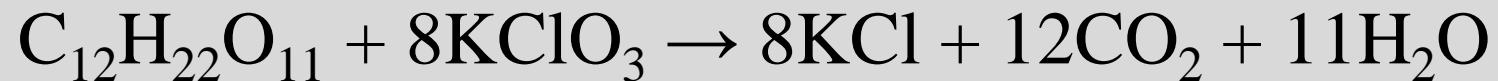
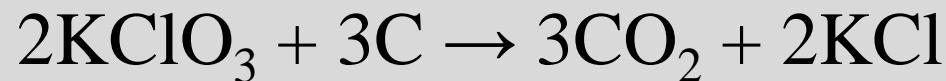
Сравнение восстановительных свойств галогенводородов



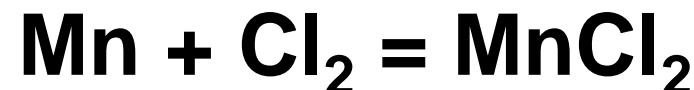
Растворение HCl в воде

T, K	Растворимость HCl (л) в 1 л воды
258	~ 575
273	~ 505
293	~ 450
333	~ 375

Окислительные свойства $KClO_3$



Реакции при нагревании



Кислородные соединения M^{7+}

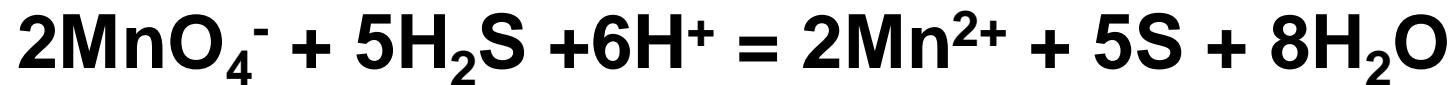
	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Свойства
Mn_2O_7	6	Разл. 55 °C	Зеленый/красный, неустойчив, сильный окислитель
Tc_2O_7	120	311	Желтый, не окислитель
Re_2O_7	301	362	Желтый, не окислитель

$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$ Сильные кислоты, сила
уменьшается в ряду Mn-Tc-Re

HMO_4 нестабильна и существует только в
растворах (до 20%)

Соли M^{7+}

	Название	Цвет	Устойчивость	Св-ва
$KMnO_4$	Перманганат	фиолетовый	$T_{разл} = 250^{\circ}C$	окислитель
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{разл} \text{ выше } 1000^{\circ}C$	Не окислитель
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{кип}=1370^{\circ}C$	Не окислитель



KMnO₄ как окислитель

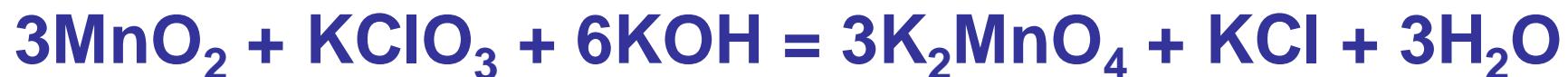
Среда	Продукт восстановления	Цвет
pH<7	Mn ²⁺	бесцветный
pH>7	MnO ₂ ↓	бурый
pH>>7	MnO ₄ ²⁻	зеленый

Конпропорционирование

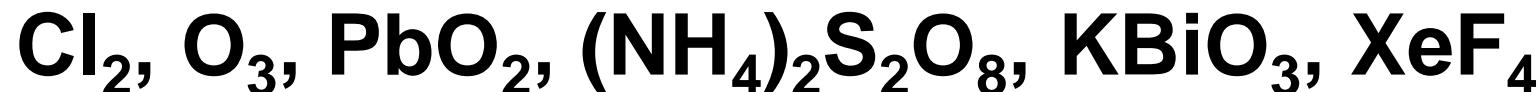


Получение KMnO₄

1) Щелочное плавление пиролюзита:



2) Окисление до перманганата :



Экономично электрохимическое окисление:



Кислородные соединения Mn⁶⁺

MnO₃ и H₂MnO₄ – не известны

Соли – мanganаты (зеленый цвет)

Мanganаты склонны диспропорционировать,
особенно в кислой среде



Кислородные соединения Mn⁶⁺

Манганаты – сильные окислители, особенно в кислой среде, где восстанавливаются до Mn²⁺; в щелочной среде восстанавливаются до MnO₂

Окисление органики



В зависимости от условий этанол можно окислить и до альдегида или кислоты

Кислородные соединения Mn⁴⁺

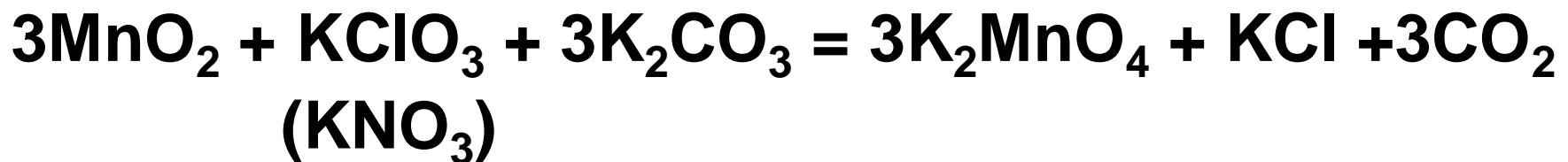
MnO₂ – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):



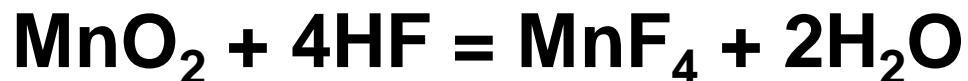
Окисление до мanganатов:

(сплавление)



Кислородные соединения Mn⁴⁺

Слабовыраженные амфотерные свойства



Кислородные соединения Mn²⁺

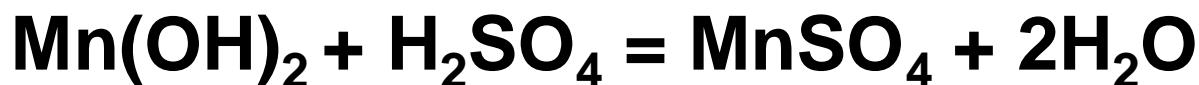
MnO – серо-зеленый, не растворим в воде



Встречается в природе в виде минерала (розовые кристаллы) родохрозита (марганцевый шпат).



Mn(OH)₂ – белый, окисляется на воздухе, легко растворим в кислотах, растворим в крепких щелочах



Соли Mn²⁺

Водорастворимые соли:

MnCl₂·4H₂O, MnSO₄·5H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O – в
водных р-рах [Mn(H₂O)₆]²⁺

Не растворимые соли:

MnCO₃, MnS, MnC₂O₄



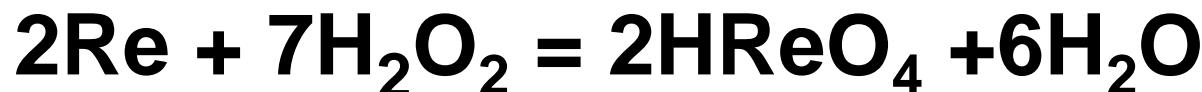
MnS – темный, при стоянии зеленый

ПР_{MnS}= 10⁻¹⁰, поэтому не осаждается H₂S, легко
растворим в кислотах

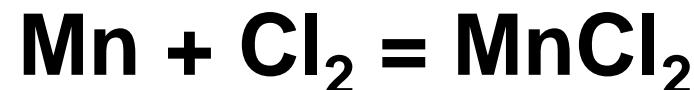
Хим. свойства простых веществ

Положение в ряду напряж. металлов

....Mg Mn Zn...H Cu Tc Re...



Реакции при нагревании



Кислородные соединения M^{7+}

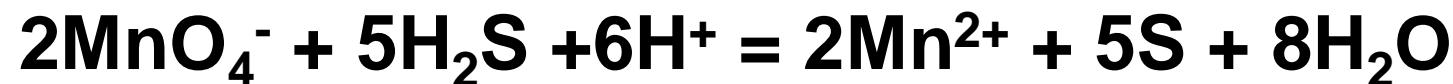
	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	Свойства
Mn_2O_7	6	Разл. 55 °C	Зеленый/красный, неустойчив, сильный окислитель
Tc_2O_7	120	311	Желтый, не окислитель
Re_2O_7	301	362	Желтый, не окислитель

$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$ Сильные кислоты, сила
уменьшается в ряду Mn-Tc-Re

HMO_4 нестабильна и существует только в
растворах (до 20%)

Соли M^{7+}

	Название	Цвет	Устойчивость	Св-ва
$KMnO_4$	Пер-манганат	фиолетовый	$T_{разл} = 250^{\circ}C$	окислитель
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{разл} \text{ выше } 1000^{\circ}C$	Не окислитель
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{кип}=1370^{\circ}C$	Не окислитель



KMnO₄ как окислитель

Среда	Продукт восстановления	Цвет
pH<7	Mn ²⁺	бесцветный
pH>7	MnO ₂ ↓	бурый
pH>>7	MnO ₄ ²⁻	зеленый

Конпропорционирование



Получение KMnO₄

Две стадии:

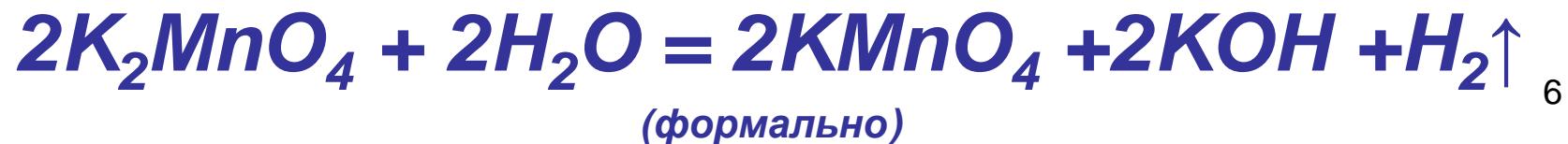
1) Щелочное плавление пиролюзита:



2) Окисление до перманганата :

Cl₂, O₃, PbO₂, (NH₄)₂S₂O₈, KBiO₃, XeF₄

Экономично электрохимическое окисление:



Кислородные соединения Mn⁶⁺

MnO₃ и H₂MnO₄ – не известны

Соли – мanganаты (зеленый цвет)

Мanganаты склонны диспропорционировать,
особенно в кислой среде



Кислородные соединения Mn⁶⁺

Манганаты – сильные окислители, особенно в кислой среде, где восстанавливаются до Mn²⁺; в щелочной среде восстанавливаются до MnO₂

Окисление органики



В зависимости от условий этанол можно окислить до альдегида или кислоты

Кислородные соединения Mn⁴⁺

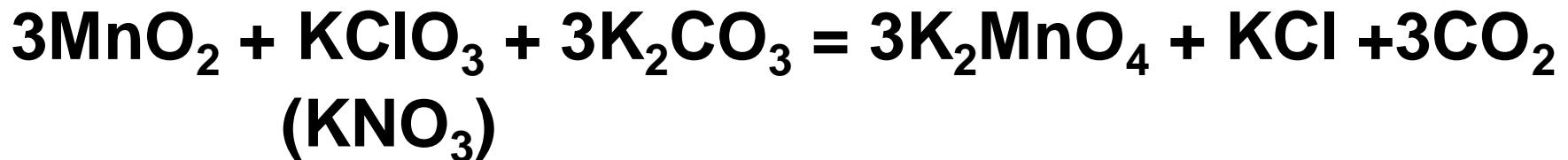
MnO₂ – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):



Окисление до мanganатов:

(сплавление)



Кислородные соединения Mn⁴⁺

Слабовыраженные амфотерные свойства



Кислородные соединения Mn²⁺

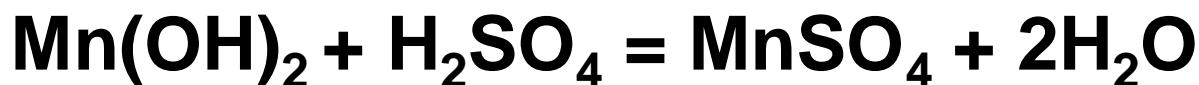
MnO – серо-зеленый, не растворим в воде



Встречается в природе в виде минерала (розовые кристаллы) родохрозита (марганцевый шпат).



Mn(OH)₂ – белый, окисляется на воздухе, легко растворим в кислотах, растворим в крепких щелочах



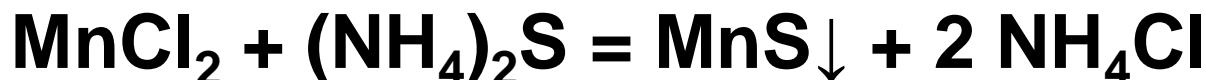
Соли Mn²⁺

Водорастворимые соли:

MnCl₂·4H₂O, MnSO₄·5H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O – в
водных р-рах [Mn(H₂O)₆]²⁺

Не растворимые соли:

MnCO₃, MnS, MnC₂O₄



MnS – темный, при стоянии зеленый

ПР_{MnS}= 10⁻¹⁰, поэтому не осаждается H₂S, легко
растворим в кислотах

**VI группа
периодической
системы**

Общая характеристика

Свойство	Главная подгруппа	Побочная подгруппа
Внешние электроны	O, S, Se, Te, Po nS^2nP^4	Cr, Mo, W $(n-1)d^5nS^1$
Простые вещества	Неметаллы	Металлы
Высшая степень окисления	6+ (кроме кислорода) $\mathcal{E}O_3$, H_2SO_4 , K_2SeO_4	6+ MO_3 , K_2CrO_4
Низшая степень окисления	2- $H_2\mathcal{E}$	Не характерна

O, S, Se, Te, Po

	$r, \text{Э}^0$	$r, \text{Э}^{2-}$	Э.О.	Степени окисления
O	0,73	1,24	3,44 ↑	-2, -1, 0
S	1,02	1,70	2,44	-2, 0, +4, +6
Se	1,17	1,84	2,55	-2, 0, +4, +6
Te	1,35	2,07	2,10	-2, 0, +4, +6
Po	1,64 ↓	-	1,8	(-3), 0, +3, (+5)

Содержание в земной коре и минералы

O – 1 место

S – 14 место; самородная сера, FeS_2 (пирит)
- рисунок, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс) и др.

Se – 62 место, рассеянный; сопутствует сульфидам

Te – 79 место, рассеянный; сопутствует сульфидам

Po – радиоактивен,
 ^{210}Po ($T_{1/2} = 138$ дней)



Открытие элементов

O – 1774 г., англ. Пристли, 1772 г., швед Шееле, 1775 г., француз Лавуазье; от греч. «рождающий кислоты»

S – известна с очень давно

Se – 1817 г., швед Берцелиус, от греч. «Селена» - Луна

Te – 1798 г., немец Клапрот, от греч. «Теллус» - Земля

Po – 1898 г., Склодовская-Кюри и Кюри, «Полония» - Польша

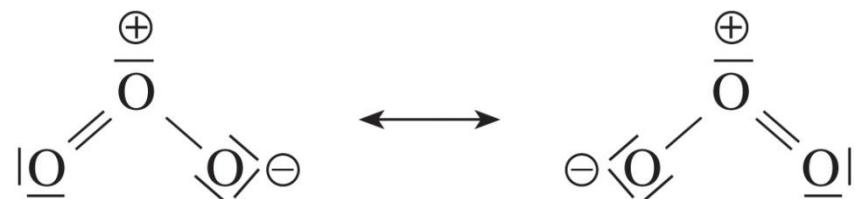
Кислород

Ст. ок.	0	-1	-2	+2
Примеры	O_2 , O_3	H_2O_2 и произв.	H_2O , оксиды и произв.	OF_2

Аллотропные модификации О

O_2 – б/ц газ, $T_{кип} = - 183^\circ C$, голубая жидкость

O_3 – озон, синий газ, $T_{кип} = - 112^\circ C$, $\Delta_f G^0 = + 163$ кДж/моль, взрывоопасен, очень реакционноспособный



$Ag + O_2 =$ нет реакции

$2Ag + O_3 = Ag_2O + O_2$

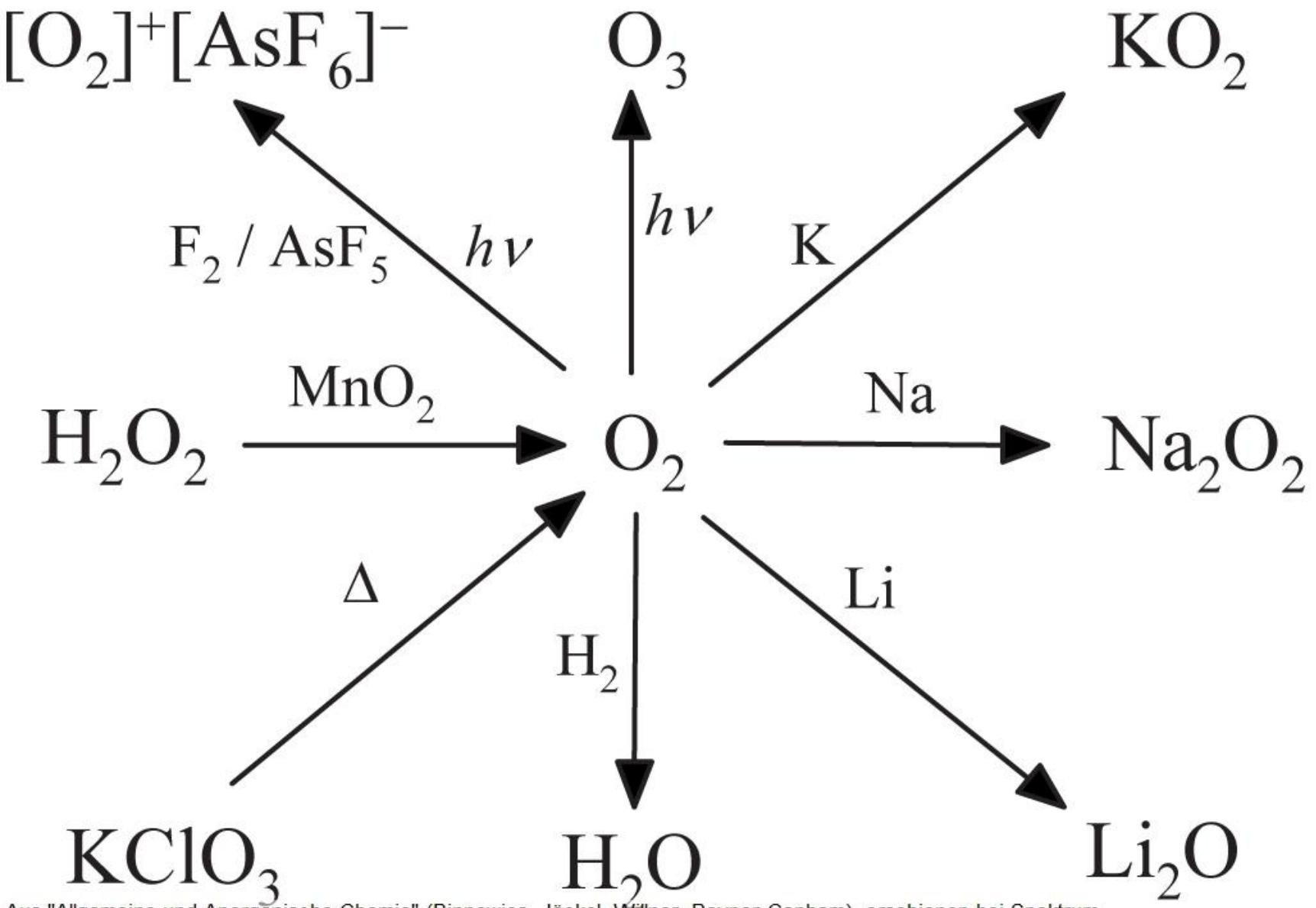
Получение O₂

В природе: воздух, вода, оксидные минералы.

ПОЛУЧЕНИЕ:

- В промышленности:
 - 1) фракционная перегонка жидкого воздуха
 - 2) электролиз воды
- В лаборатории:





Die "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Rinnowies läckel Willner Ravner-Senham) erschienen bei Spektrum

Пероксиды, надпероксиды, озониды



Регенерация «воздуха»



Перекись водорода H_2O_2

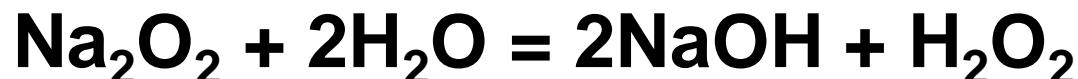
Б/ц вязкая жидкость, взрывает, продажный
препарат 30% водный раствор



Электролиз 50% H_2SO_4 :

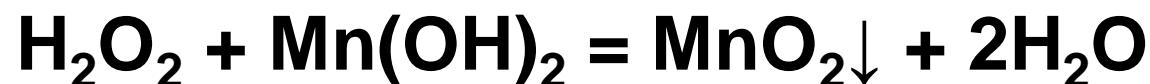


Очень слабая кислота (но более сильная,
чем вода): $K_{a1} = 1,5 \cdot 10^{-12}$

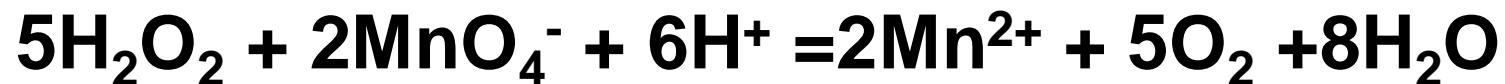


Перекись водорода H_2O_2

- Окислительные свойства



- Восстановительные свойства



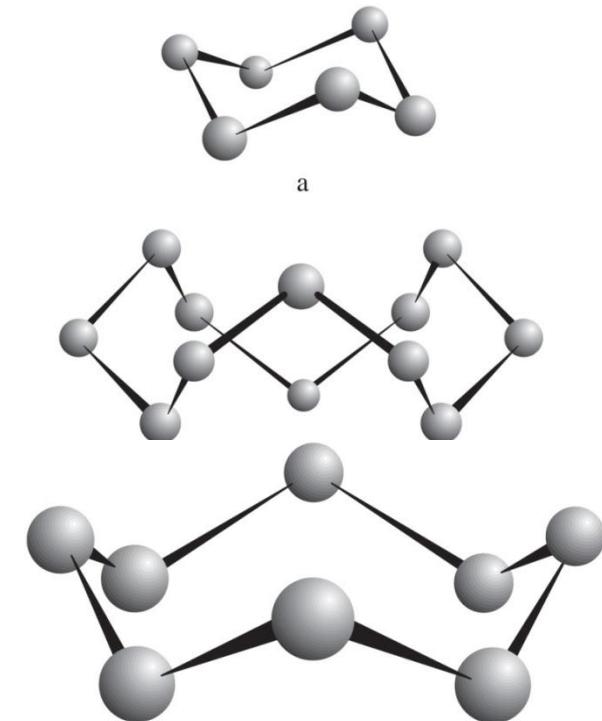
- Диспропорционирование



ПОДГРУППА СЕРЫ

Простые вещества S,Se,Te

S – ромбическая (S_8), моноклинная (S_8) при $T > 95^\circ\text{C}$, в расплаве спирали S_x



Se - Se_8 (неустойчив), серый селен (Se_x)

Te - Te_x

Свойства S, Se, Te

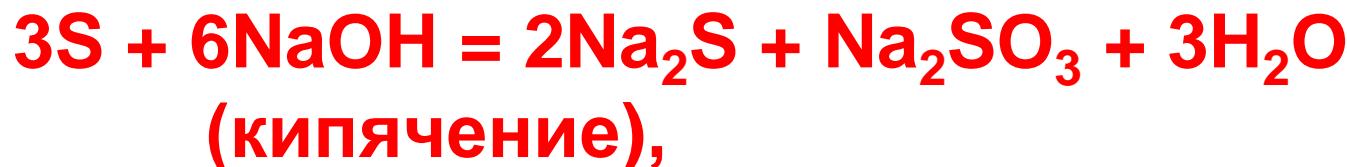
- Восстановительные



- Окислительные



- Диспропорционирование



$$\Delta E^0 = + 0,13V$$

Se и Te не реагируют со щелочами ($\Delta E^0 < 0$)

Реакции с кислотами

- Кислоты не окислители

$\mathcal{E} + \text{HCl} = \text{нет реакции}$ ($\mathcal{E} = \text{S, Se, Te}$)

- Кислоты окислители

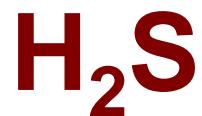


Кислотно-основные св-ва

$\text{H}_2\text{Э}$	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
pK_{a1}	16	7	4	3

К-та	H_2SO_4	H_2SeO_4	H_6TeO_6 - орто
Св-ва	сильная	сильная	$pK_{a1}=8, pK_{a2}=11,$ $pK_{a3}=15$

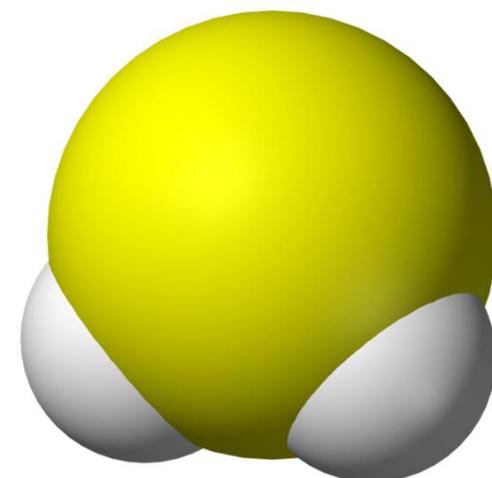
К-та	H_2SO_3	H_2SeO_3	H_2TeO_3
Св-ва	$pK_{a1}=2$	$pK_{a1}=3$	$pK_{a1}=6$ $pK_b=11$



Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

Один объём воды растворяет в обычных условиях около 3 объемов сероводорода (с образованием приблизительно 0,1 М раствора (сероводородной воды). При нагревании растворимость понижается.

Молекула H_2S имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [угол HSH = 92°].



H₂S

Получение:



Горение:





Окисление сероводорода в водных растворах:

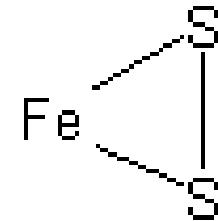
1) до S: MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+}

2) до SO_4^{2-} : HNO_3 конц, PbO_2 , BiO_3^{3-} , FeO_4^{2-}

Растворимые соли гидролизуются, в случае слабых оснований полностью Al_2S_3 , Cr_2S_3

Нерастворимые сульфиды часто окрашены:
 CdS желтый, Sb_2S_3 оранжевый, PbS черный,
 ZnS белый, CuS черный.

Полисульфиды



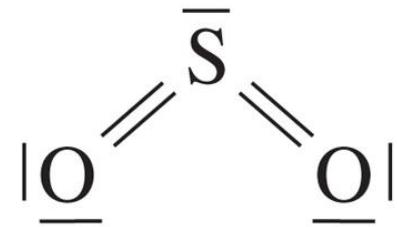
Сульфаны



H_2S_x - известны только для серы,
 $X=2-6$ выделены, $X=6-9$ в смесях.

Более сильные кислоты, чем H_2S

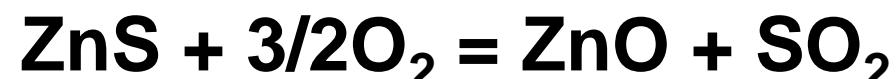




$T_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде (10%)

Получение.

В промышленности – обжиг сульфидов:

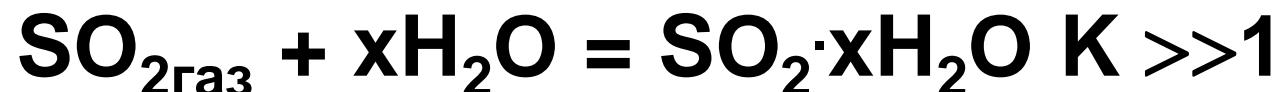


В лаборатории:



Кислородные соединения S⁴⁺

Равновесия в воде:



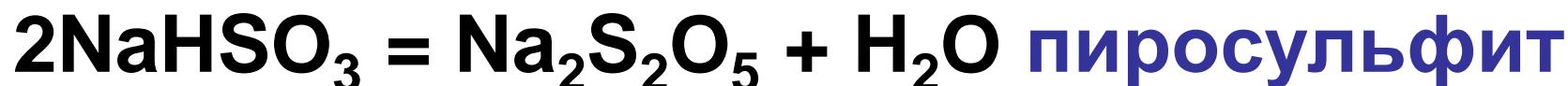
$$pK_{a1} = 2; \quad pK_{a2} = 6$$

Взаимодействие со щелочью:



Кислородные соединения S⁴⁺

При упаривании раствора получают

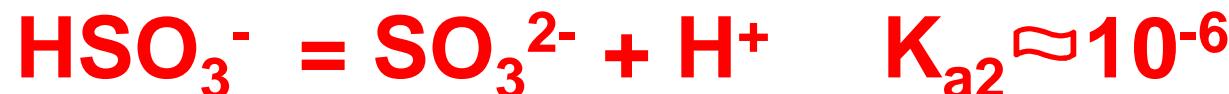


Кислота H₂S₂O₅ не известна

Гидролиз сульфитов (pH > 7):



Гидролиз гидросульфитов (pH < 7):



Кислородные соединения S⁴⁺

- Диспропорционирование



- Окисление ($\text{S}^{4+} \longrightarrow \text{S}^{6+}$)

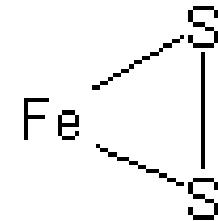


(MnO_4^- , Cr_2O_7^- , ClO_3^- , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2O_2)

- Восстановление



Полисульфиды

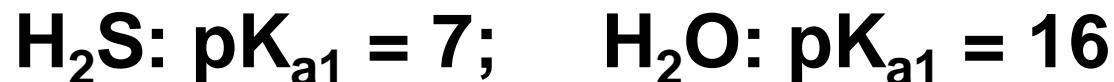


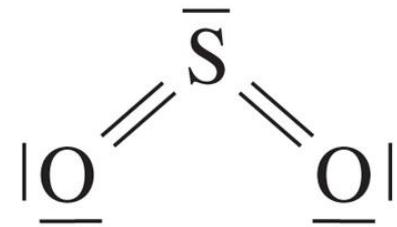
Сульфаны



H_2S_x - известны только для серы,
 $X=2-6$ выделены, $X=6-9$ в смесях.

Более сильные кислоты, чем H_2S

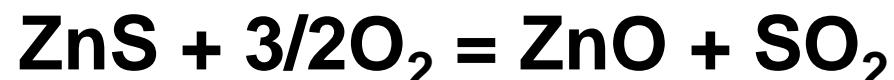




$T_{\text{кип}} = -10^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде (10%)

Получение.

В промышленности – обжиг сульфидов:

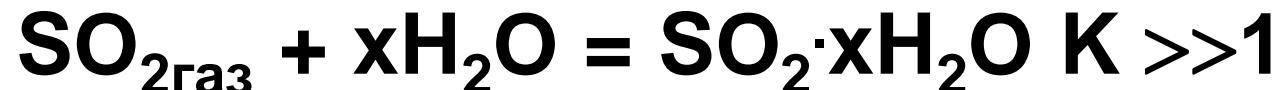


В лаборатории:



Кислородные соединения S⁴⁺

Равновесия в воде:



$$pK_{a1} = 2; \quad pK_{a2} = 6$$

Взаимодействие со щелочью:



Кислородные соединения S⁴⁺

При упаривании раствора получают

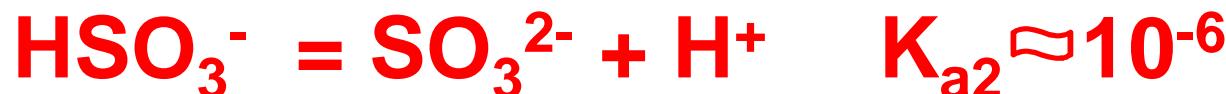


Кислота H₂S₂O₅ не известна

Гидролиз сульфитов(pH >7):



Гидролиз гидросульфитов(pH <7):

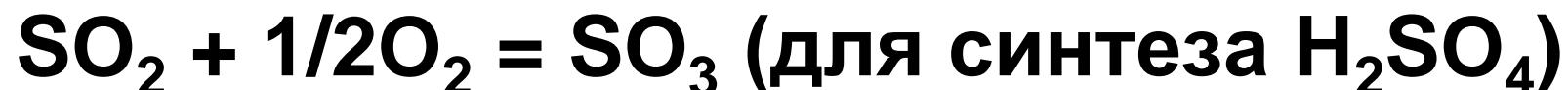


Кислородные соединения S⁴⁺

- Диспропорционирование



- Окисление ($\text{S}^{4+} \longrightarrow \text{S}^{6+}$)

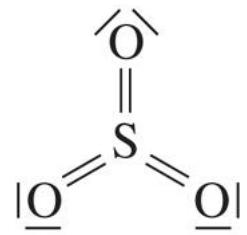
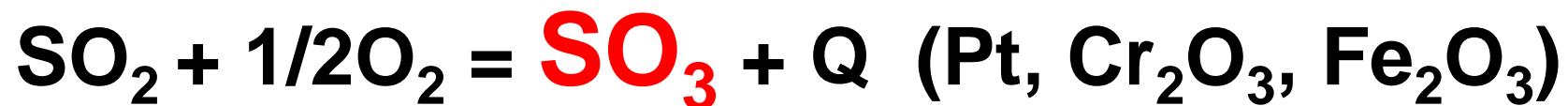


(MnO_4^- , Cr_2O_7^- , ClO_3^- , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2O_2)

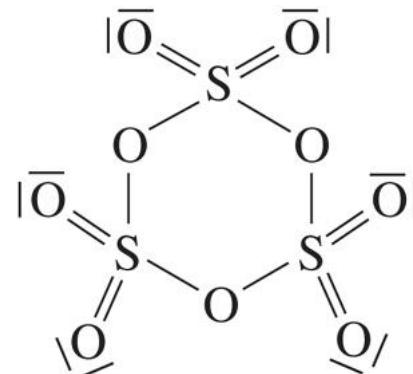
- Восстановление



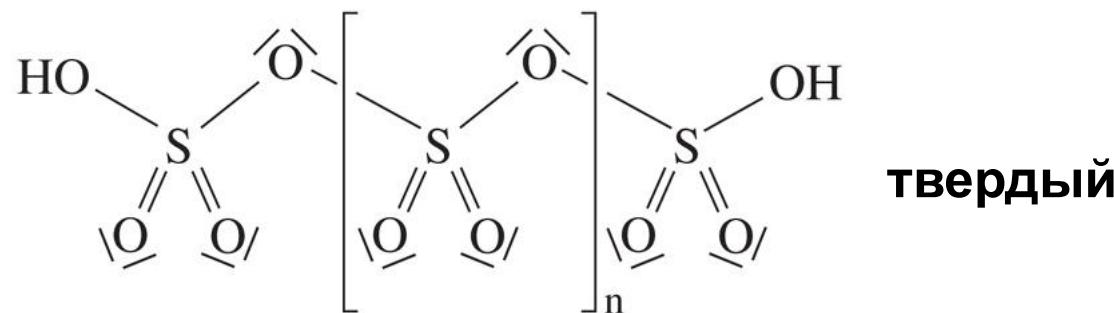
Кислородные соединения S⁶⁺



газ^a



в жидкости^b



твёрдый

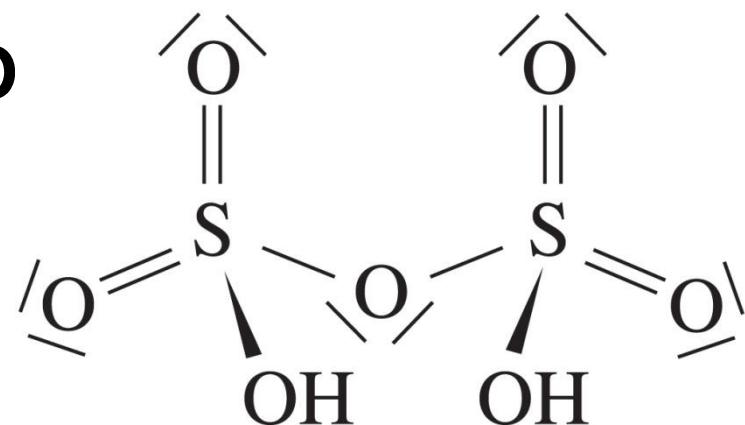
Кислородные соединения S⁶⁺



X=1 (45% SO₃)

H₂S₂O₇ дисерная (пиросерная) кислота
(T_{пл}=35°C)

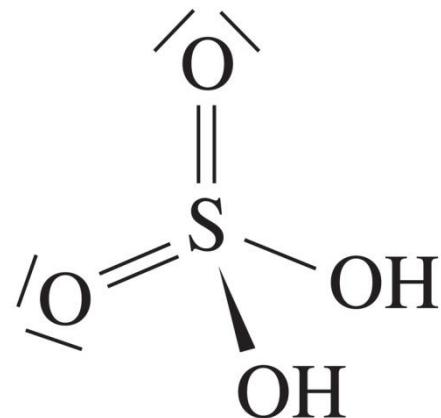
При нагревании:



Кислородные соединения S⁶⁺

H₂SO₄ – T_{пл} = 10°C; сильная кислота в воде;
дегидратирующие свойства, соли - сульфаты

Реакция с большим выделением тепла:





Конц. кислота – ОКИСЛИТЕЛЬ, обычно восстанавливается до SO_2



Окисляет H_2S , HBr , HJ , но не HCl



Отношение серной кислоты к металлам:

$E^0(\text{M}^{n+}/\text{M}^0)$	Разб.	Конц.
$E^0 < 0$	H_2	$\text{S}, \text{H}_2\text{S}$
$E^0 > 0$	нет	SO_2
Au, Pt	нет	нет

Тиосерная кислота

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – сильная, т.к. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -
тиосульфат, не гидролизуется



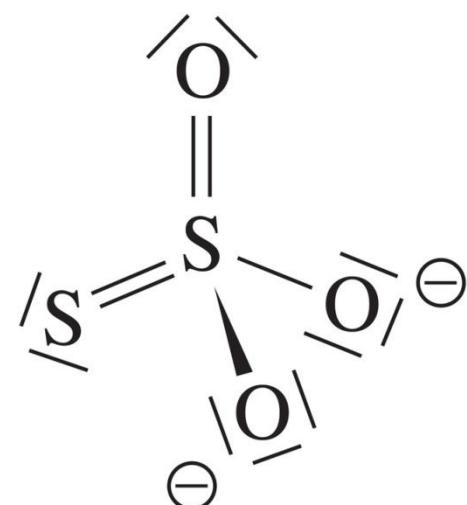
В водном растворе кислота не существует:



ПОЛУЧЕНИЕ:



Длительное кипячение в воде



Тиосульфаты

Мягкий и удобный восстановитель



ИОДОМЕТРИЯ:



Комплексообразователь:



Донорный атом S

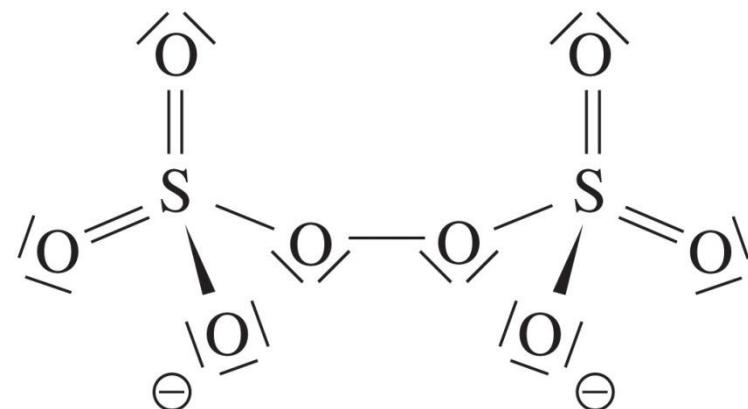
используется в фотографии

Пероксокислоты

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксадисерная кислота

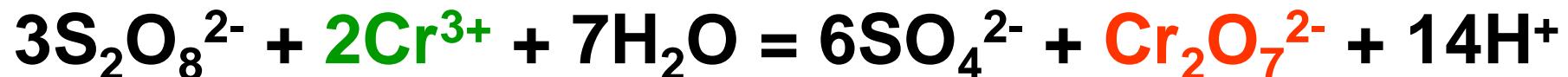
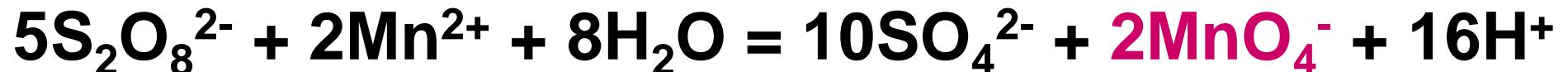
H_2SO_5 – пероксосерная кислота (к-та Карро)

Соли: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ «персульфат калия», соли кислоты Карро неустойчивы.



Пероксокислоты

$E_0(S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}) = +2,01\text{ В}$
(сильный окислитель)



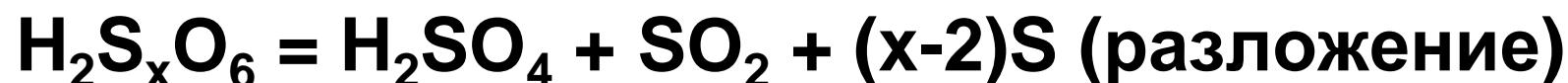
(реакции идут медленно, ускоряются Ag^+)

Электролиз 50% H_2SO_4 :



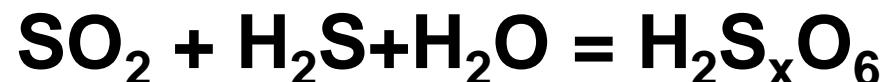
Политионовые кислоты

$H_2S_xO_6$ – только в растворах



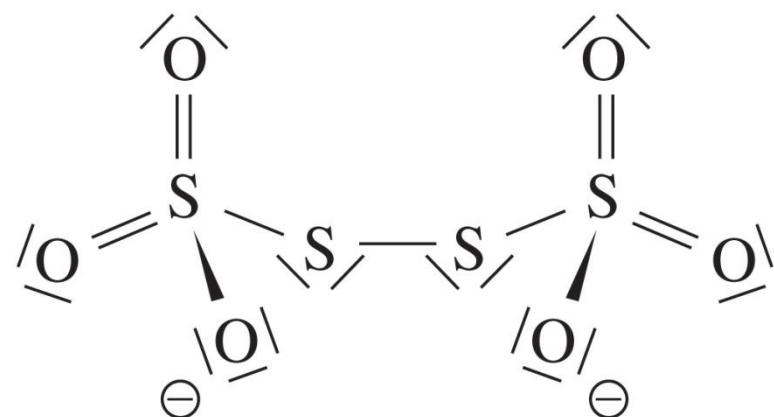
$Na_2S_xO_6$ – политионаты ($x = 3, 4, 5, 6$)

Получение:



Жидкость Вакенродера

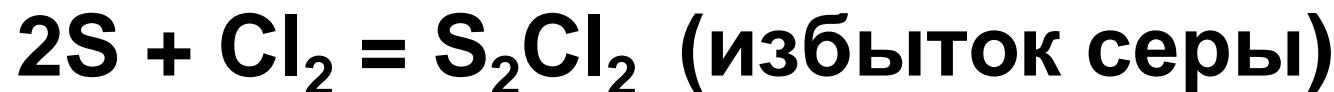
Тетратионат - ион



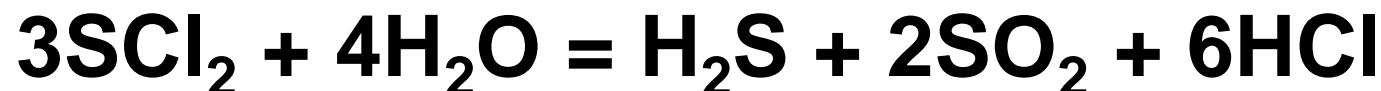
Галогениды S



SF₆ очень инертен



Гидролиз протекает очень сложно

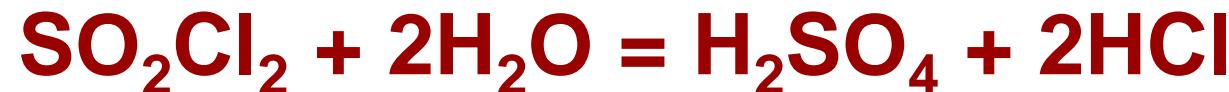


Оксогалогениды

Хлорид тионила



Хлорид сульфурила



Побочная подгруппа VI группы периодической системы

Содержание в земной коре и минералы

- **Cr** – 20 место

FeCr_2O_4 – хромит, хромистый железняк

- **Mo** – 37 место

MoS_2 – молибденит →

PbMoO_4 - вульфенит

- **W** – 39 место

CaWO_4 - шеелит

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ - вольфрамит



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. molybdaenit.jpg

Открытие элементов

- **Cr** – в 1797 г. Француз Вокленд, греческое «хрома» – цвет; разнообразие окрасок в соединениях.
- **Mo** – в 1817 г. Берцелиус, греческое «молюбдос» - свинец.
- **W** – в 1781 г. Швед Шееле из минерала «тунгsten». Вольфрам от немецкого Wolf Rahm.

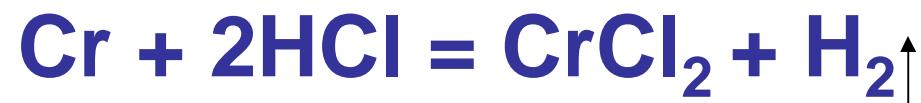
Cr

Mo

W



Уменьшение активности металла:



Mo и W не реагируют с « H^+ »

Cr

Mo

W



Увеличение устойчивости степени окисления 6+:

CrO_3

Разлагается
при 200°C

MoO_3 и WO_3

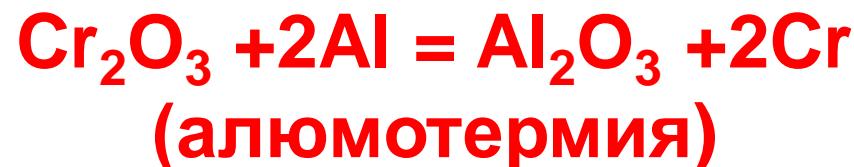
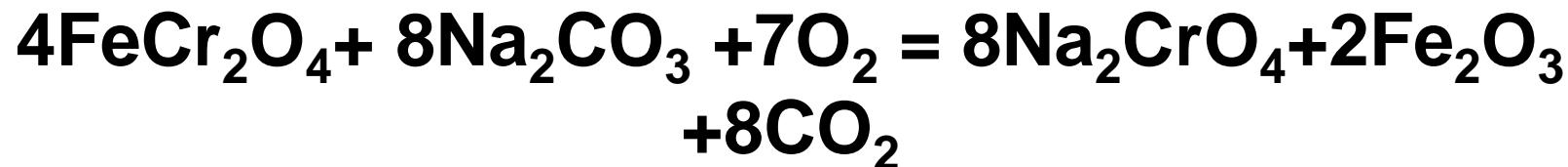
Устойчивы
до 1000°C

Получение Cr

Выплавка феррохрома:



Получение чистого хрома:



Свойства простых веществ

	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	D, г/см³
Cr	1875	2430	7,2
Mo	2620	4830	10,2
W	3395	5900	19,3

Свойства простых веществ: Cr



Реакция в атм. Ar, голубой $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Реакция на воздухе, зеленый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



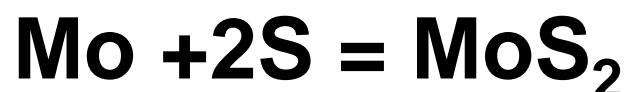
Конц. H_2SO_4 окислитель

4) Конц. HNO_3 пассивирует поверхность

5) Щелочи пассивируют поверхность

Свойства простых веществ: Mo, W

Растворение металлов:



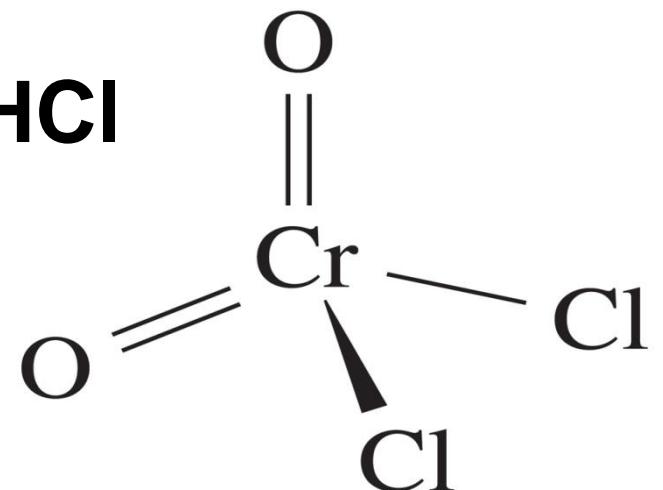
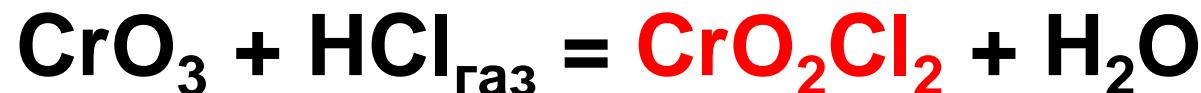
Кислородные соединения Cr⁶⁺

CrO₃ – темно-красный, разлагается выше 200°C, растворим в воде



Кислородные соединения Cr⁶⁺

Хлористый хромил



Кислородные соединения Cr⁶⁺

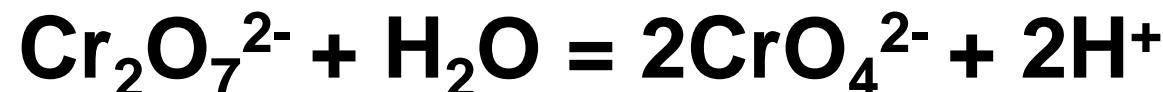
H₂CrO₄ : K_{a1}= 10⁻¹, K_{a2}= 10⁻⁷

H₂Cr₂O₇: K_{a2}= 10⁻²

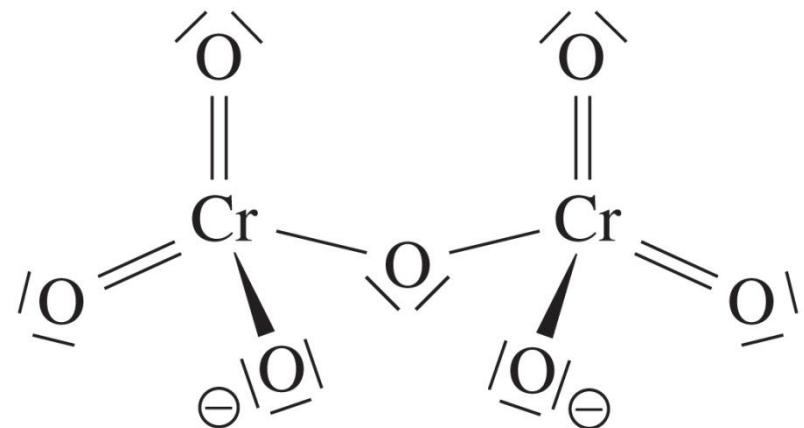
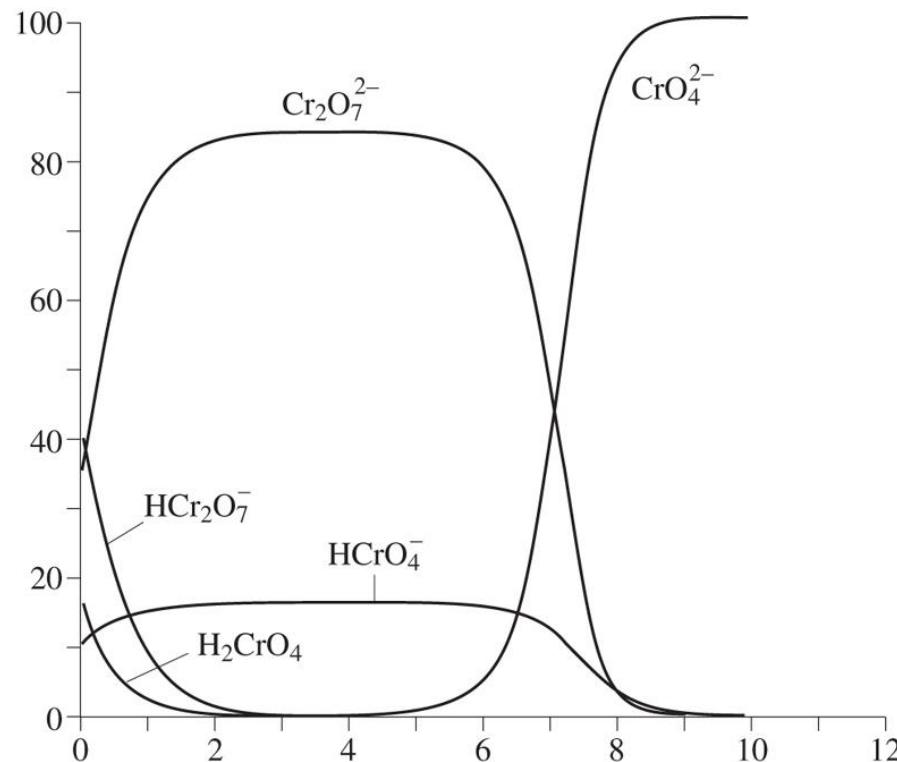
Гидролиз солей:

CrO₄²⁻ - устойчив в щелочной среде
(желтый)

Cr₂O₇²⁻ устойчив в кислой среде
(оранжевый)



Кислородные соединения Cr^{6+}



Известны трихроматы $\text{Cr}_3\text{O}_8^{2-}$

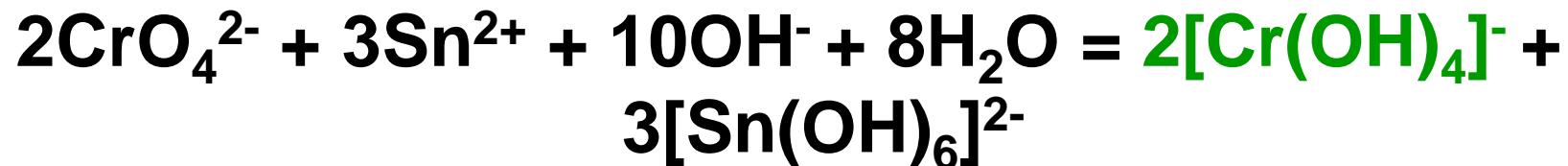
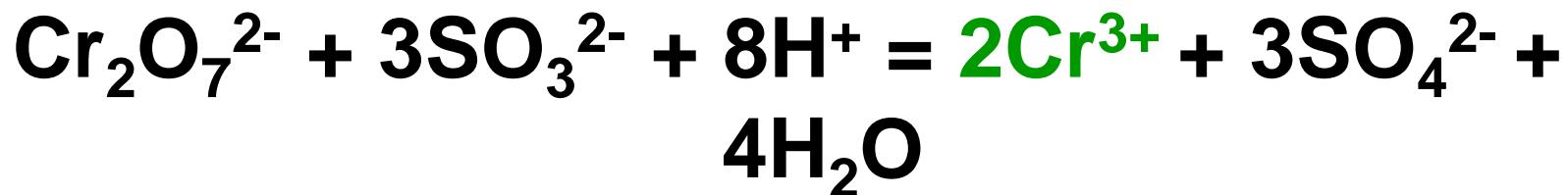
Кислородные соединения Cr⁶⁺

Соединения хрома(VI) гораздо более сильные окислители, чем соединения Mo и W



Кислородные соединения Cr⁶⁺

В зависимости от pH раствора



Кислородные соединения Cr⁺³

Cr₂O₃ – очень стабилен, зеленый
пигмент в красках

Не реагирует с водой, кислотами и р-рами
щелочей

Щелочной плавкой получают хромиты:



Гидрооксид Cr^{3+}

$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$ - осторожное
добавление щелочей или аммиака

Стареет,

свежеосажденный амфотерен:



Соли Cr³⁺

Хромовые квасцы KCr(SO₄)₂·12H₂O

Многочисленные комплексы:

CrCl₃·6H₂O – гидратная изомерия

Соединение	Цвет
[Cr(H ₂ O) ₆]Cl ₃	фиолетовый
[Cr(H ₂ O) ₅ Cl]Cl ₂ ·H ₂ O	Светло-зеленый
[Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂]Cl·2H ₂ O	Темно-зеленый

Применение

- **Cr** – коррозионностойкие стали, покрытия, инструменты
- **Mo** – жаропрочные стали, нагреватели
- **W** – нити накаливания, радиодетали

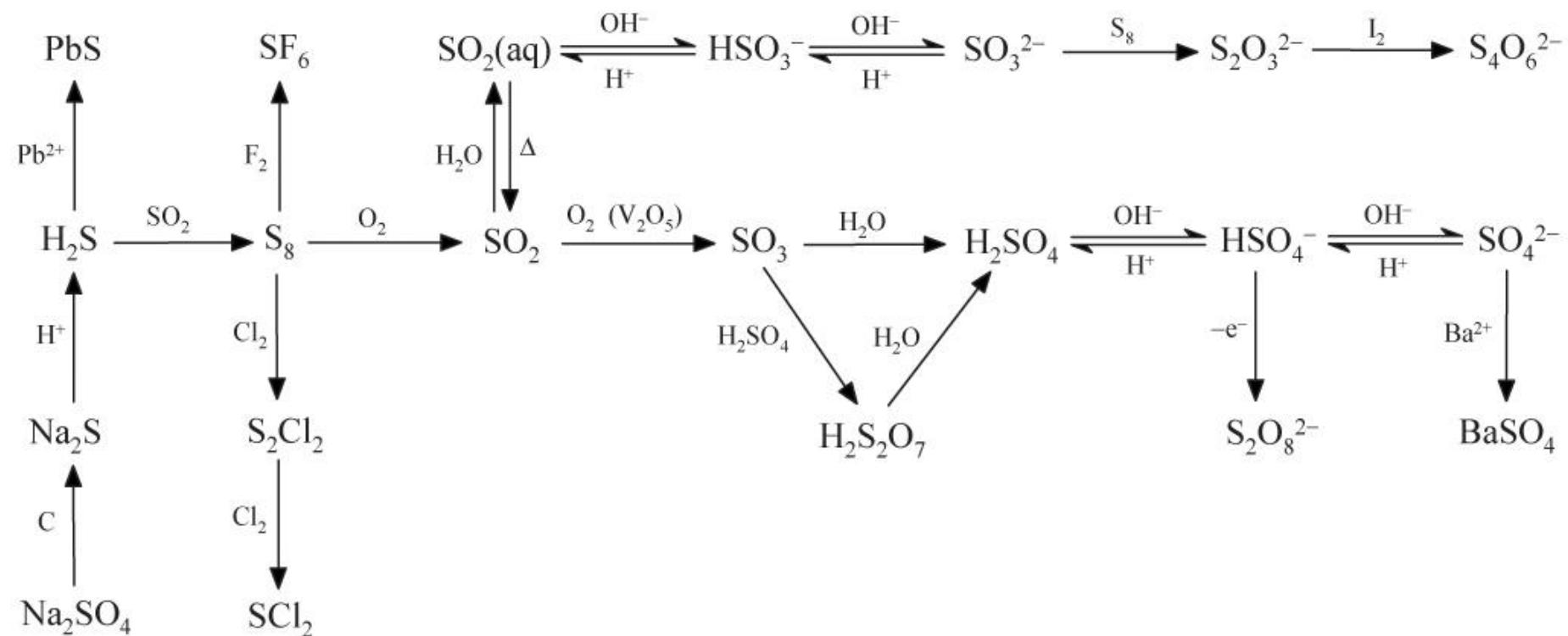


Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binniewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. chrom.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binniewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. wolfram2.jpg

Основные превращения в химии S



V группа периодической системы

Распространенность и минералы

N – 33 место, N_2 , NaNO_3 (селитра)

P – 13 место; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ (фосфорит),
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH},\text{F})_2$ (апатит)

As – 51 место, FeAsS

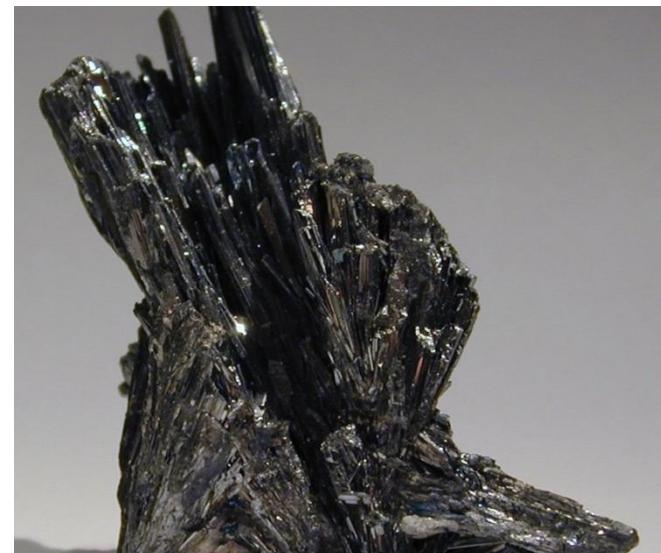
(арсенопирит)

Sb – 59 место, Sb_2S_3

(антимонит) —————→

Bi – 60 место, Bi_2S_3

(висмутит)



Открытие элементов

- **N** – 1772 г., англ. Кавендиш, Резерфорд + Пристли, швед Шееле, француз Лавуазье; от греч. «отрицающий жизнь»
- **P** – 1669 г., немец Бранд, от греч. «несущий огонь»
- **As** - известен давно, от греч. «принадлежность к муж. роду»
- **Sb** – известен давно, от греч. «противник единения»
- **Bi** – известен давно, от древнегерманского слова «Wismuth» (белый металл)

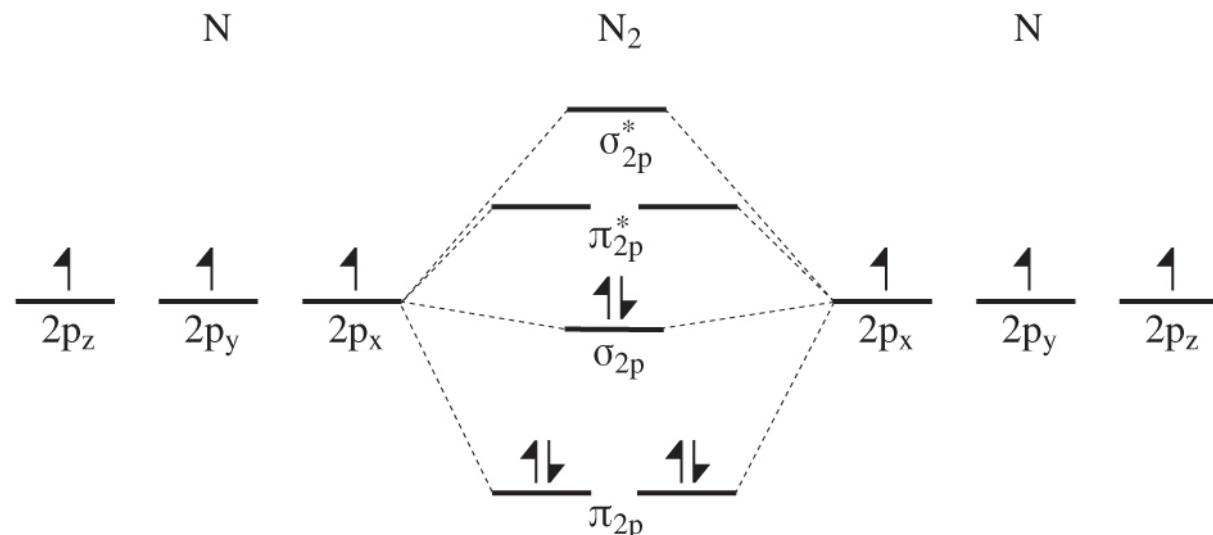
Диазот N_2

$T_{\text{кип}} = -196^{\circ}\text{C}$, плохо растворим в воде



Тройная связь $E = 940 \text{ кДж/моль}$, оч. короткая,
низкая поляризуемость

$$N_2 = 2N \quad K_{298} = 10^{-120} (!!!) \quad (K_{4000^{\circ}\text{C}} = 1.3 \cdot 10^{-12})$$



Связывание диазота N_2

$N_2 + Li = Li_3N$ при комнатной Т, нитриды

$N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$ при нагревании

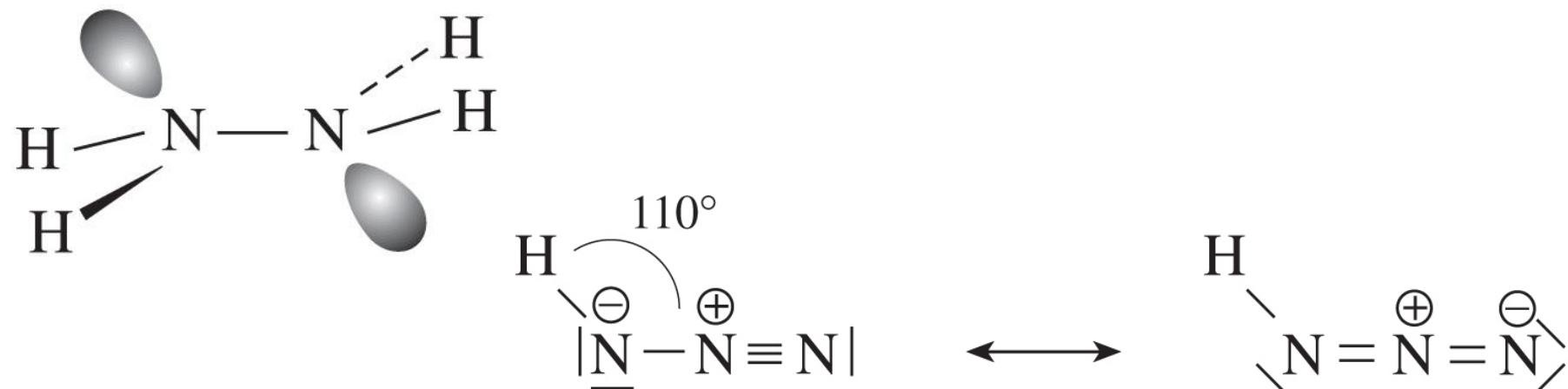
$N_2 + 3Ca = Ca_3N_2$ при нагревании

$N_2 + O_2 = 2NO$ большие затраты энергии

Превращение атмосферного азота в аммиак осуществляется микроорганизмами почвы, содержащими [фермент нитрогеназу](#). При этом ежегодно на поверхности земли связывается около 150 млн. т азота в аммиак.

Водородные соединения N

- -3: NH_3 – аммиак
- -2: N_2H_4 – гидразин
- -1: NH_2OH – гидроксиламин
- -1/3: HN_3 – азотоводородная к-та



Получение

Промышленное получение аммиака
осуществляется по реакции:



на гетерогенных железных катализаторах и
достигает ~ 130 млн.т в год. Эта реакция
является основным источником связанного
азота для производства удобрений.

ГАБЕР (Haber), Фриц

- 9 декабря 1868 г. – 29 января 1934 г.
Нобелевская премия по химии, 1918 г.



- Нобелевская премия по химии в 1918 г. была зарезервирована, но в следующем году эта премия была вручена Габеру «за синтез аммиака из составляющих его элементов». «Открытия Габера, сказал в своей речи при презентации А.Г. Экстранд, член Шведской королевской академии наук, – представляются чрезвычайно важными для сельского хозяйства и процветания человечества». Вручение награды вызвало резкую критику со стороны ученых стран Антанты, которые рассматривали Габера как военного преступника, участовавшего в создании химического оружия.

Получение

Лабораторные способы:



Для получения безводного NH_3
перегоняют над щелочью

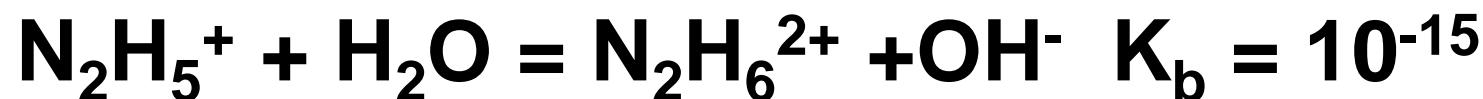
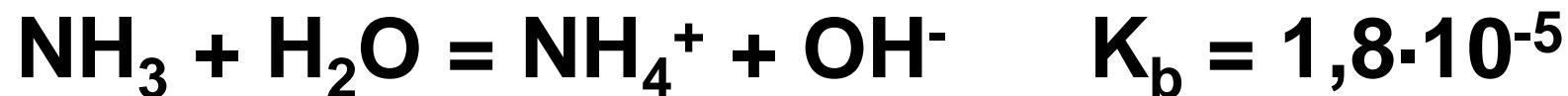


(в щелочном растворе желатина)

Свойства

	$T_{пл}$	$T_{кип}$	Раств-ть в воде	$\Delta_f G^0$
NH_3	-33°C	-78°C	1v – 700v	<0
N_2H_4	+2°C	+114°C	Хорошая	> 0

Кислотно-основные св-ва в воде



NH_4Cl – хлорид аммония

$\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ – хлорид гидразиния

$\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$ – дихлорид гидразиния

Самоионизация

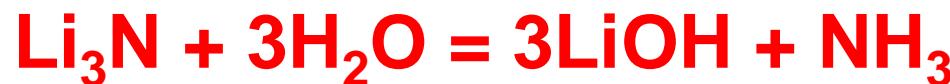


Соли NaNH_2 (амид), NaN_2H_3 (гидразинид) в воде полностью гидролизуются.
Аналогично для Li_2NH (имида), Li_3N (нитрида).

Нитриды

- Ионные Li_3N , Mg_3N_2 , Cu_3N , Zn_3N_2

Полностью гидролизуются водой



- Ковалентные Si_3N_4 , Ge_3N_4 , в том числе со структурой алмаза AlN , GaN

Инертные (нет гидролиза), термически стабильные

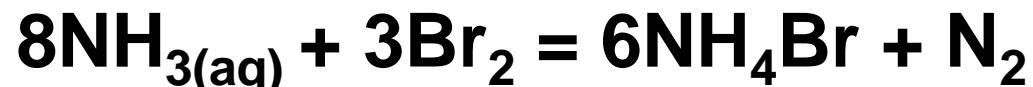
- Металлоподобные TiN_x , CrN , Cr_2N , Fe_4N

Инертные, тугоплавкие, твердые

Катализаторы, полупроводники, конструкц. материалы

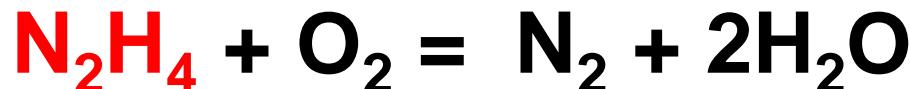
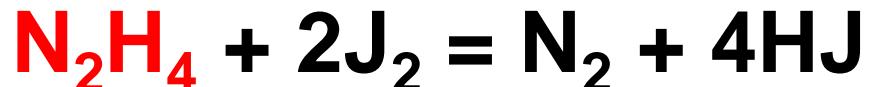
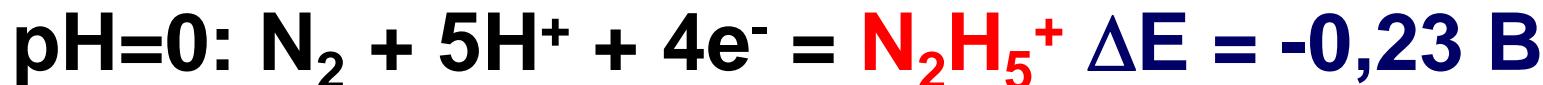
Ox-red реакции

NH₃ – слабый восстановитель



Ox-red реакции

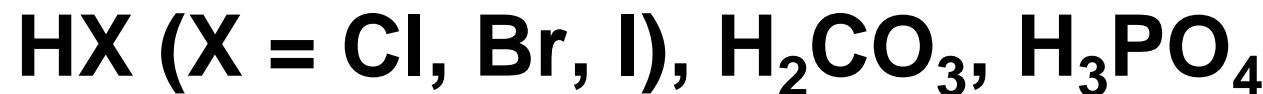
$\text{N}_2\text{H}_4 - \Delta_f G^0 > 0$, стабилен, т.к. кинетически инертен; хороший восстановитель:



(алкилгидразины - ракетное топливо)

Термолиз солей аммония

- Соли кислот не окислителей

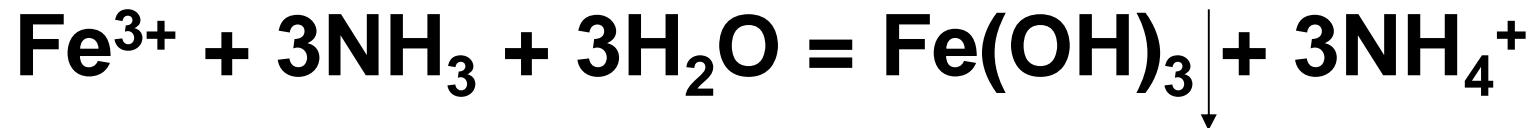


- Соли кислот окислителей



Комплексы

**Fe³⁺, Al³⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺ большее
сродство к O, чем к N**



**Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺ большее
сродство к N, чем к O**



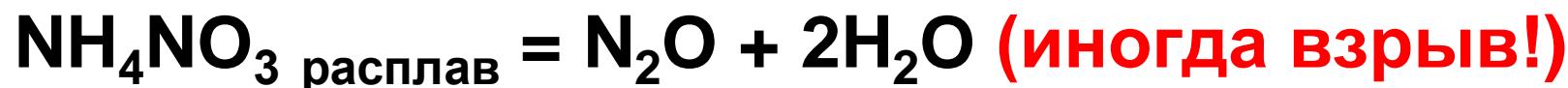
Кислородные соединения N

(все оксиды азота эндотермичны!!!)

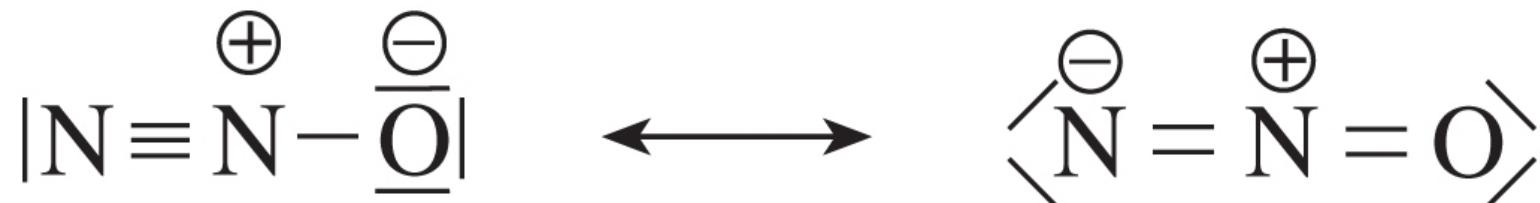
	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2 N_2O_4	N_2O_5
К-та	нет	нет	HNO_2	нет	HNO_3
Соли	нет	нет	$NaNO_2$	нет	$NaNO_3$

Кислородные соединения N⁺¹

N₂O – б/ц газ, мало реакц. способен, н/р в воде



Должен быть сильным окислителем (поддерживает горение), но инертен (кинетика)



Кислородные соединения N⁺²

NO - б/ц газ, реакц.способен, н/р в
воде, парамагнитный



А) Медиатор и регулятор функций
организма - снижение давления, передача
нервных импульсов, иммунная

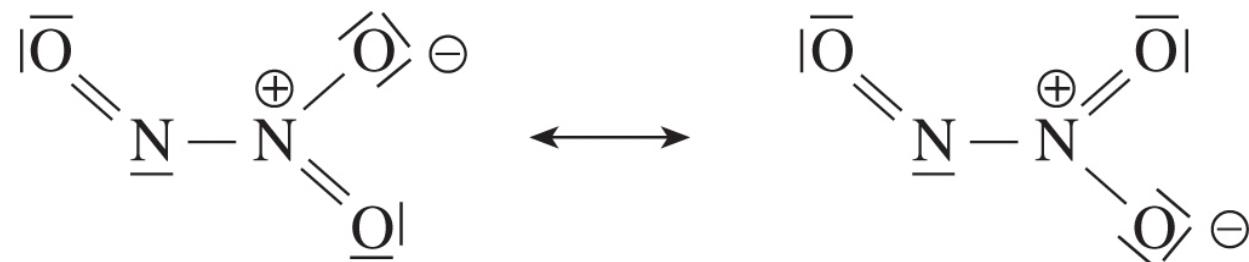
Б) ЭКОЛОГИЯ



Кислородные соединения N⁺³



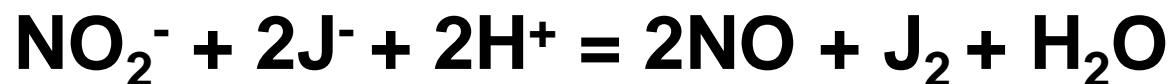
N₂O₃ – образует синию жидкость ($T_{\text{пл.}} = -100^{\circ}\text{C}$),
в газе диссоциирует на NO и NO₂



Кислородные соединения N⁺³

двойственность Ox-Red свойств:

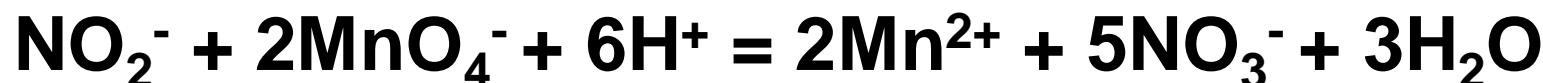
HNO₂ – сильный (и быстрый) окислитель



HNO₂ – восстановитель



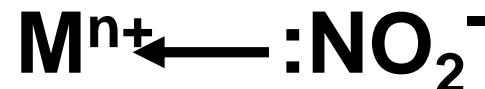
Окисляется MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻ до NO₃⁻



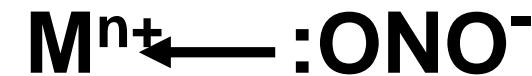
Кислородные соединения N⁺³

Донорные свойства NO₂⁻:

Нитро-



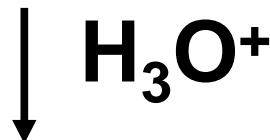
Нитрито-



изомеры



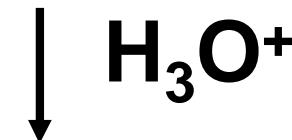
желтый



Устойчив



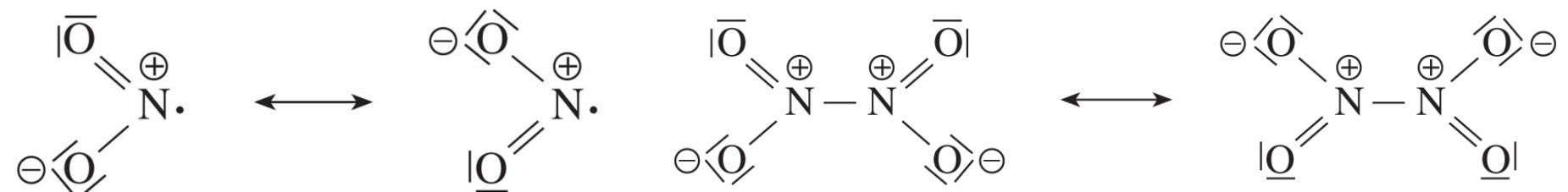
коричневый



Кислородные соединения N⁺⁴

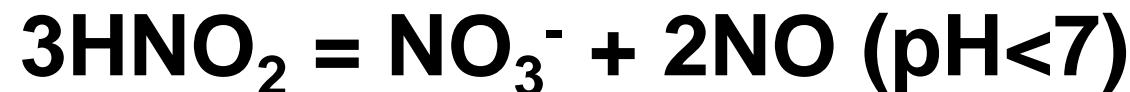
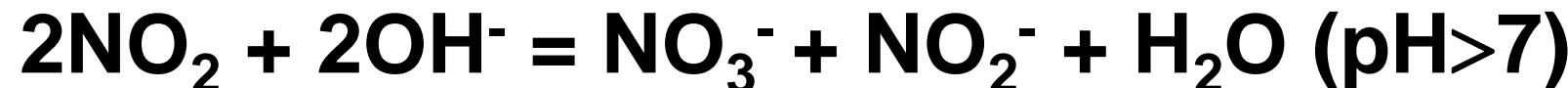
NO₂ – бурый, реакционноспособный, парамагнитный газ, ядовит

N₂O₄ – бесцветный, диамагнитный, T_{пл}=-11°C



Кислородные соединения N⁺⁴

Диспропорционирование:



Кислородные соединения N⁺⁵

N₂O₅ – б/ц тв., неустойчив, [NO₂]⁺[NO₃]⁻,
в газе O₂N-O-NO₂, сильный окислитель



HNO₃ – сильный окислитель

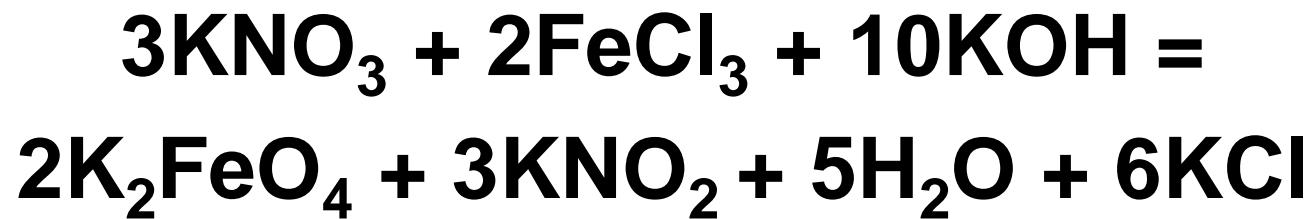
Нитраты – сильные окислители только
в расплавах

Кислородные соединения N⁺⁵

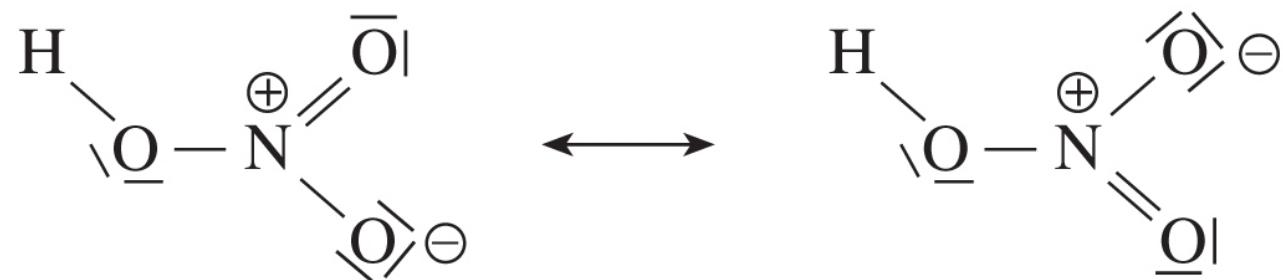
NO₃⁻ в нейтральной среде не обладает окислительными свойствами!



Нитраты – сильные окислители в расплавах!



HNO_3



Конц. HNO_3 окисляет S, P, C, J_2 с образованием NO_2 и H_2SO_4 , H_3PO_4 , CO_2 , HJO_3

Продукты восстановления HNO_3 разб. зависят от С, Т и от восстановителя (почти всегда смесь!!!)

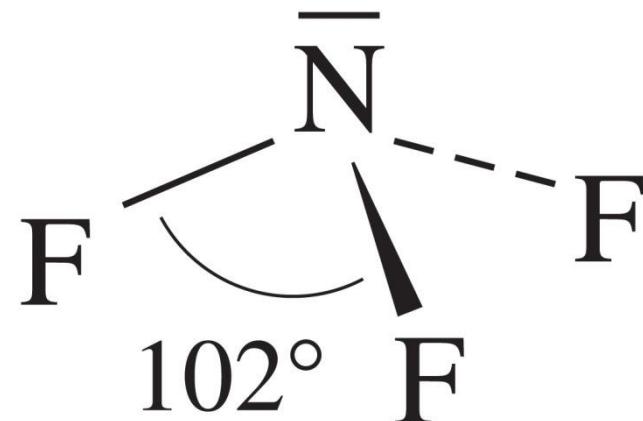


Разложение нитратов при Т

- $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaNO}_3 = \text{NaNO}_2 + 1/2\text{O}_2$
Щелочные и Щелочноземельные металлы и др.
(в ряду напряжений левее Mg)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$
(от Mg до Cu)
- $\text{AgNO}_3 = \text{Ag} + \text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$
(правее Cu)

Галогениды N

NF_3 – устойчив, $\Delta_f G^0 < 0!!!$



NCl_3 – взрывчатая, летучая жидкость

NBr_3 – очень неустойчив

$\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ – ЧРЕЗВЫЧАЙНО ВЗРЫВООПАСЕН

Галогениды N

Гидролиз: $\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HClO}$

$\text{NO}\Gamma$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) нитрозилгалогениды

$\text{NO}\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{H}\Gamma$

$\text{NO}_2\Gamma$ (F, Cl) нитрилгалогениды

$\text{NO}_2\Gamma + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{H}\Gamma$

Солеобразные соединения

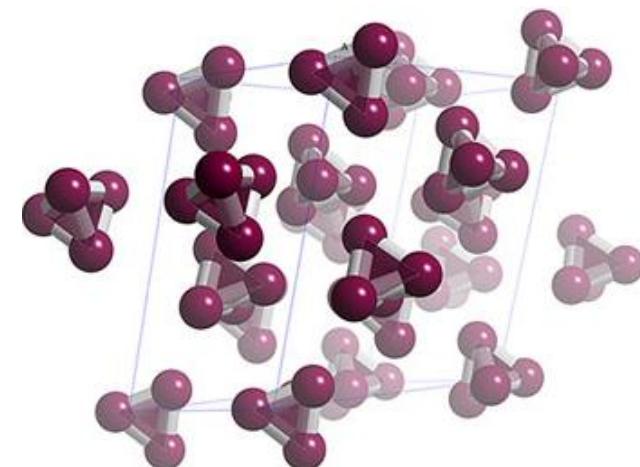
$[\text{NO}]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, HSO_4^-) соли нитрозония

$[\text{NO}_2]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, HSO_4^-) соли нитрония

$[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$ нитрат нитрония

N и P

- Химия N и P резко отличаются
- N в высших степенях окисления – сильные окислители, P – нет
- N - 4-ковалентный (октет),
P – 5 ковалентный
- Простые вещества:
 N_2 (тройная связь),
 P_4 - одинарные связи



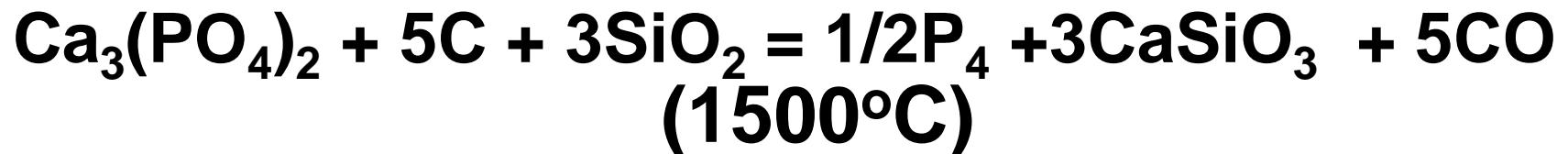
Э = P, As, Sb, Bi



- Возрастание металлических свойств
- Увеличение окислительных свойств
 $P^{5+} \rightarrow Bi^{5+}$;
соединения Bi^{5+} - сильные окислители
- Увеличение восст. свойств $P^{3-} \rightarrow Bi^{3-}$

Получение P, As, Sb, Bi

Спекание в электропечи:

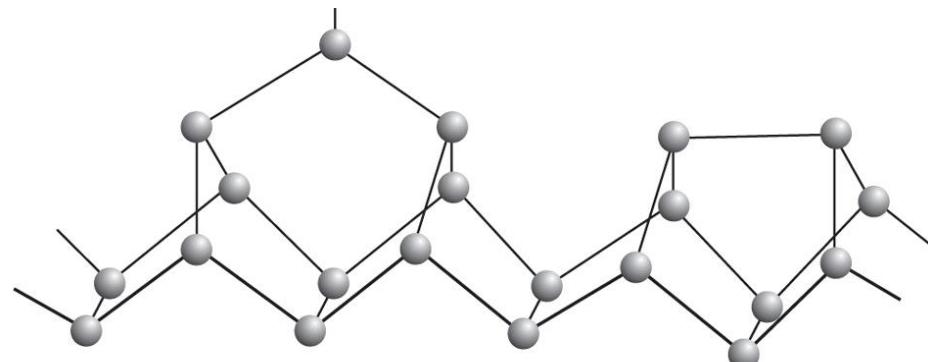
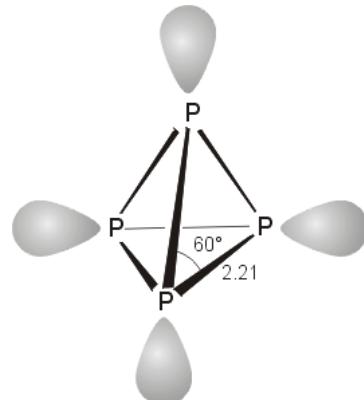


Э = As, Sb, Bi



Аллотропные модификации Р

- 11 модификаций!
- Белый Р₄ – Молекулярная структура, очень активен, ядовит, растворим в CS₂
- Красный Р – полимер, менее активен, не ядовит
- Черный Р – полимер, наименее активен, не ядовит

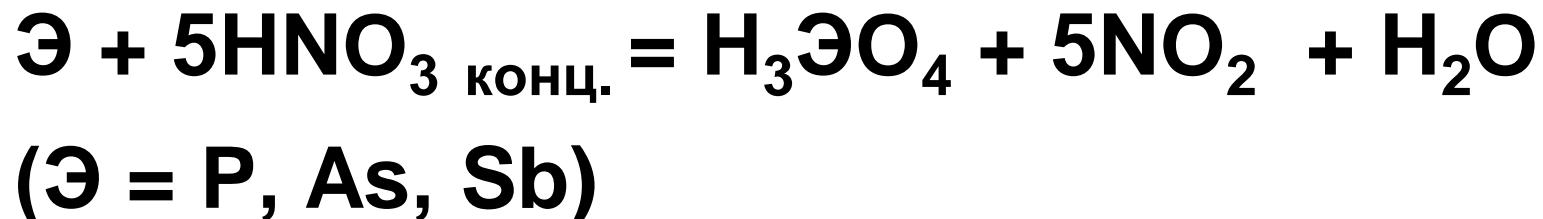


Свойства P, As, Sb, Bi

- **Реакции с кислородом:** P образует P_4O_6 и P_4O_{10} , остальные Э₂O₃ (Э₄O₆ в газе).
- **Реакции с хлором:** P, As, Sb образуют ЭCl₃ и ЭCl₅, Bi – BiCl₃. AsCl₅ и SbCl₅ при нагревании разлагаются с выделением хлора.
- **Реакции с щелочами:**
 $P_4 + 3KOH_{конц.} + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3$ (при Т)

Свойства P, As, Sb, Bi

- Реакции с кислотами окислителями:



Соединения с водородом

PH_3 – фосфин,

Получение через фосфиды – Ca_3P_2



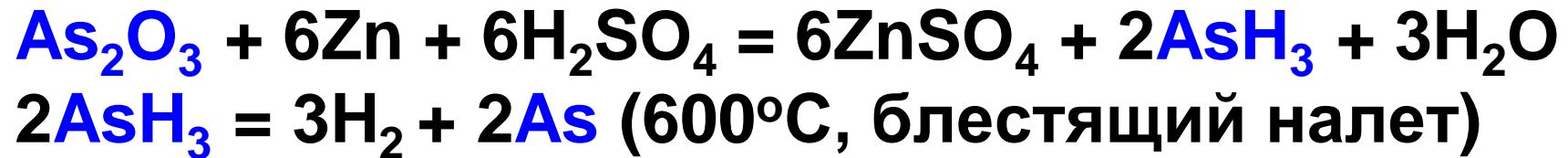
Устойчивость в ряду $\text{PH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ резко

уменьшается, резко возрастают

восстановительные св-ва: при нагревании



Криминалистика



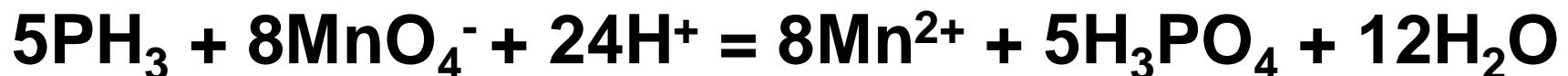
- Проба Мárша — распространённое название качественной реакции на мышьяк в химии и криминалистике, по имени английского химика Джеймса Марша, опубликовавшего информацию о ней в 1836 году. До открытия пробы, триоксид мышьяка был распространённым средством отравителей, вследствие трудности его обнаружения существовавшими тогда методами.
- Наиболее известным первым применением Пробы Марша в судебной токсикологии стало дело об отравлении Шарля Лафаржа его супругой Мари в 1840 г в Ле Гланье (Франция). Тогда эксперт Джеймс Орфила сумел с помощью Пробы Марша установить летальные дозы мышьяка в теле Шарля Лафаржа даже после эксгумации.

Соединения с водородом

- Отсутствие донорных св-в в водных р-рах:

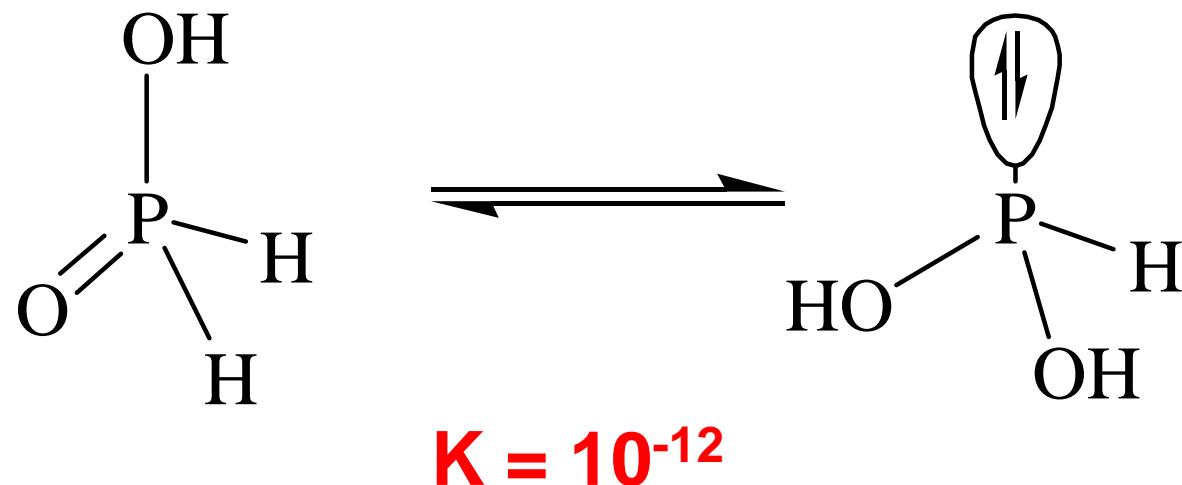


В отличии от аммиака обладают восстановительными свойствами в растворе:



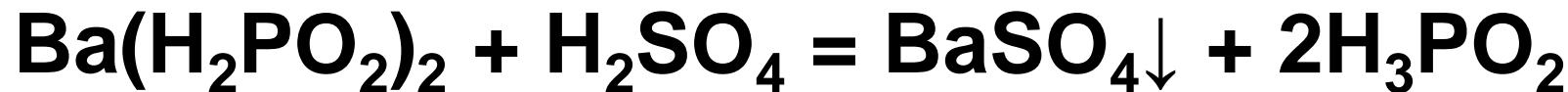
Кислородные соединения Э⁺¹

- Известны кислоты и соли только для Р
- H_3PO_2 – гипофосфористая (фосфорноватистая) к-та, **одноосновная**, $\text{pK}_a = 1$
- Соли (гипофосфиты) практически не гидролизуются

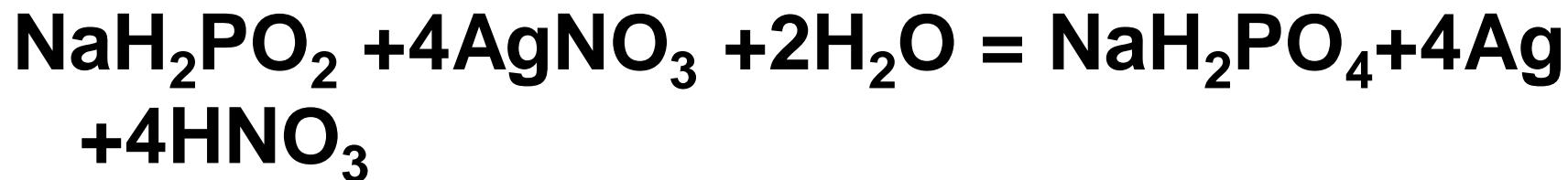


Кислородные соединения Э⁺¹

- Получение:

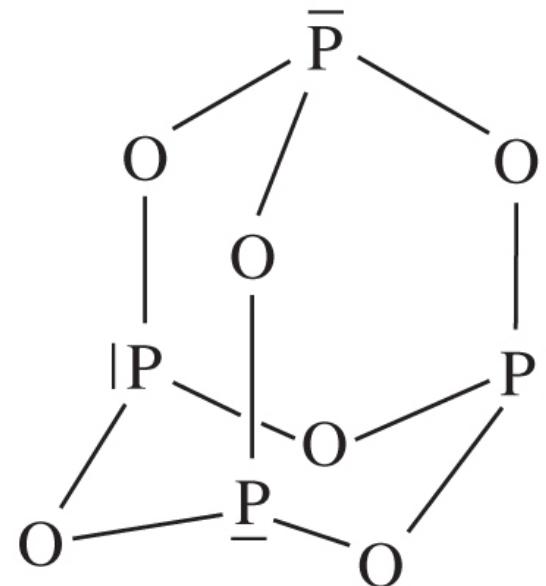
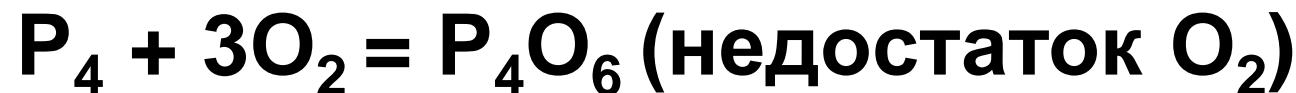


- УДОБНЫЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ



Кислородные соединения Э⁺³

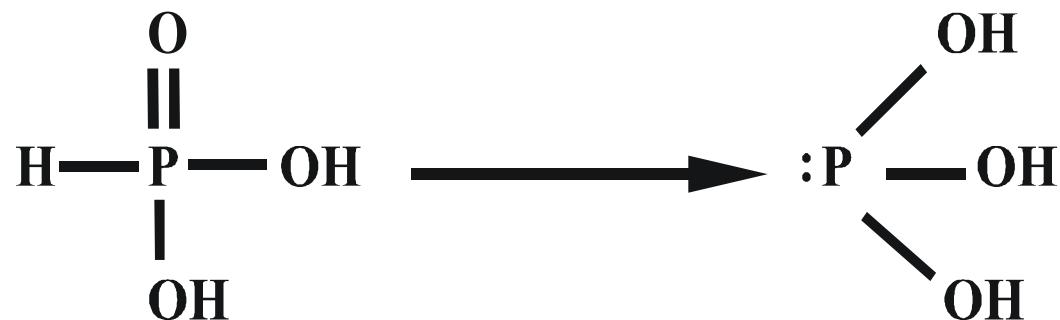
Горение фосфора:



Кислородные соединения Э⁺³

	P_4O_6	As_2O_3	Sb_2O_3	Bi_2O_3
Св-ва	P-м в воде, кислот.	м/p, амфотерн.	н/p, амфотерн.	н/p, основн.
К-ты	H_3PO_3	$HAsO_2$, H_3AsO_3	$Sb(OH)_3=$ $Sb_2O_3 \times H_2O$	$Bi(OH)_3$
Соли	Na_2HPO_3 фосфит	$AsCl_3$ $NaAsO_2$ арсенит	$SbCl_3$, $Na_3[Sb(OH)_6]$	$BiCl_3$

Кислородные соединения Э⁺³



H_3PO_4 – фосфористая кислота,
двуосновная, средняя соль Na_2HPO_4

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2, \text{pK}_{\text{a}2} = 7$$

H_3AsO_4 – ортомышьяковистая кислота,
трехосновная

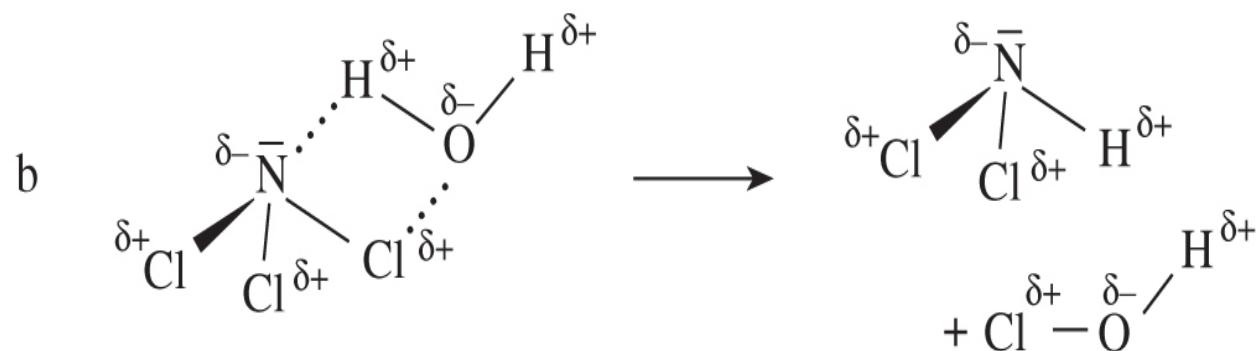
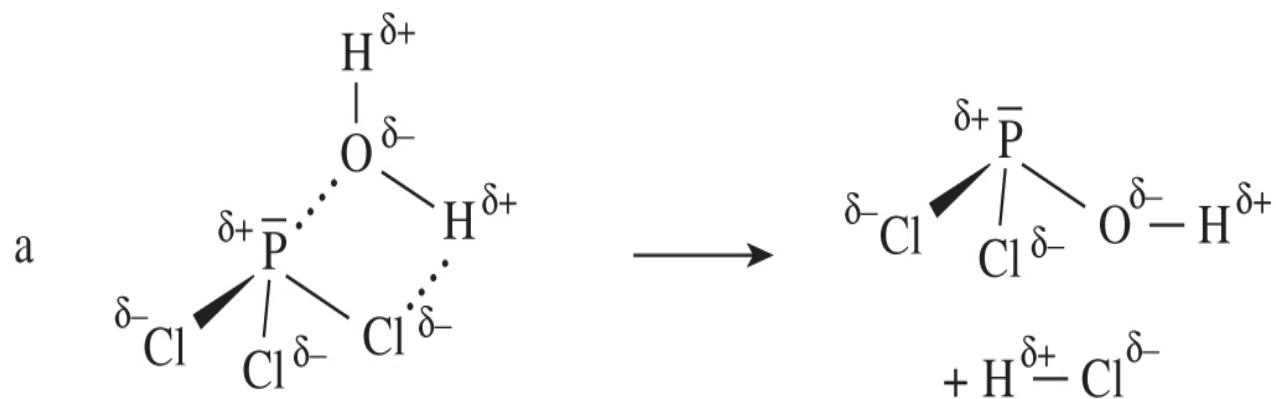
$$\text{pK}_{\text{a}1} = 10, \text{pK}_{\text{a}2} = 14$$

Гидролиз ЭГ₃

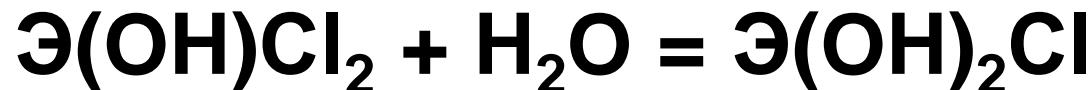
$\text{ЭCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{ЭO}_3 + 3\text{HCl}$ (Э = P, As) –
необратимо для P, обратимо для As



Сравнение с азотом

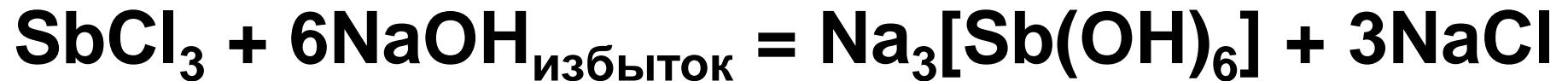
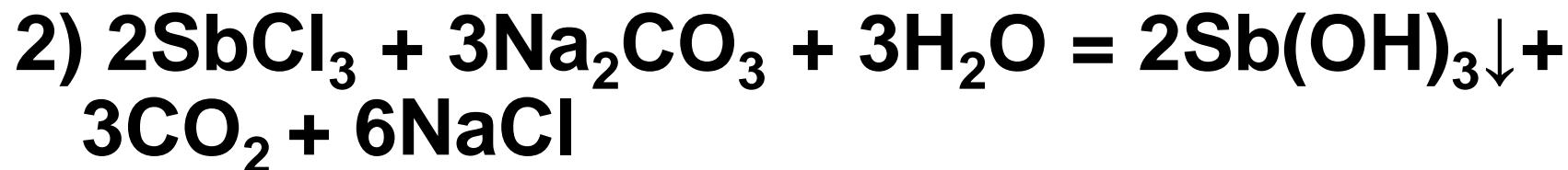


Гидролиз ЭГ₃



$\text{Э(OH)}_2\text{Cl} = \text{H}_2\text{O} + (\text{ЭO})\text{Cl} \downarrow$ – соли стибила
и висмутила

АМФОТЕРНОСТЬ:



Ox/red св-ва кислородных соединений Р⁺³

Диспропорционирование H_3PO_3

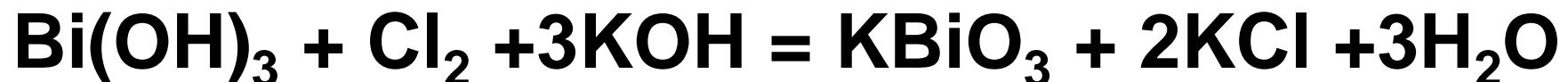


В кислой среде H_3PO_3 восстановитель



Ox/red св-ва соединений Bi⁺³

- В щелочной среде Bi³⁺ может быть окислен или восстановлен



- В кислой среде Bi³⁺ может быть восстановлен (но не окислен!)



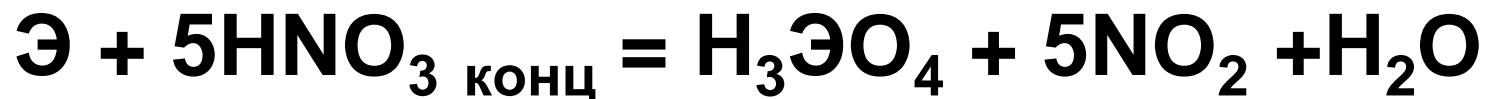
Кислородные соединения Э⁺⁵

	P_4O_{10}	As_2O_5	Sb_2O_5	$Bi_2O_5?$
Св-ва	P-М	P-М	н/р	н/р
К-ты	H_3PO_4	$HAsO_3$ H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ н/р	нет
Соли	Na_3PO_4 $NaPO_3$	Na_3AsO_4 $NaAsO_3$	Na_3SbO_4 - орто $NaSbO_3$ - мета	$NaBiO_3$

Получение кислот Э⁺⁵

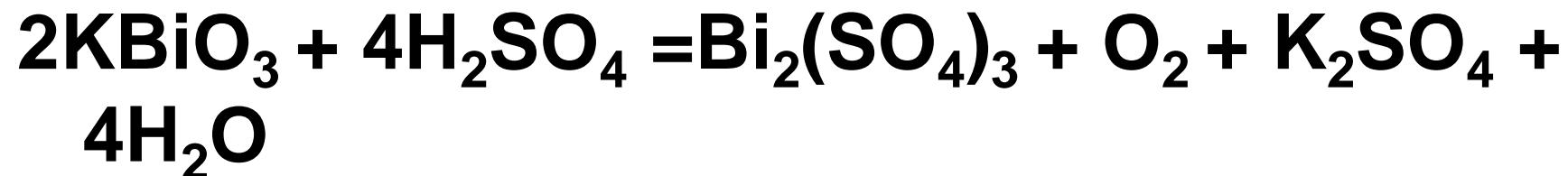


(Э = P, As, Sb)



Оx свойства Э⁺⁵

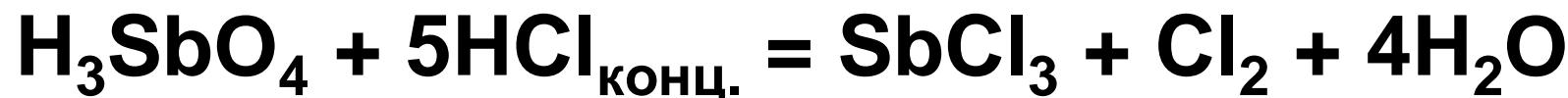
- Соли BiO₃⁻ можно получить только в сильнощелочной среде
- в кислой среде BiO₃⁻ ОЧЕНЬ СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ



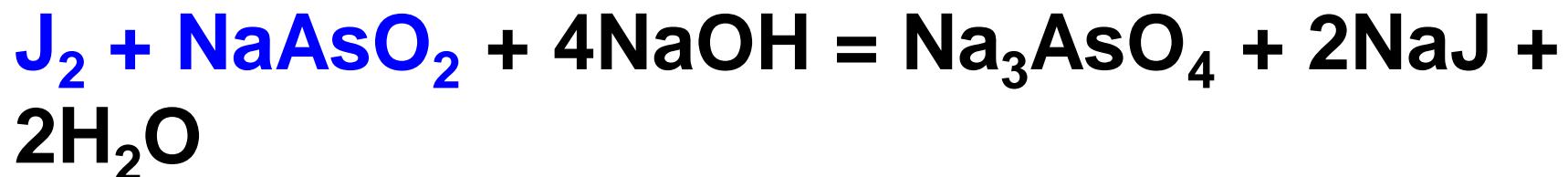
- Соединения Р⁵⁺ не являются окислителями

Ox свойства Э⁺⁵

As⁵⁺ и Sb⁵⁺ слабые окислители и только в кислой среде:



Но в щелочной среде:



Орто-фосфорная кислота

100% H_3PO_4 , $T_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$

$pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 6$, $pK_{a3} = 12$

1% р-р Na_3PO_4 : $\text{pH}=12,1$

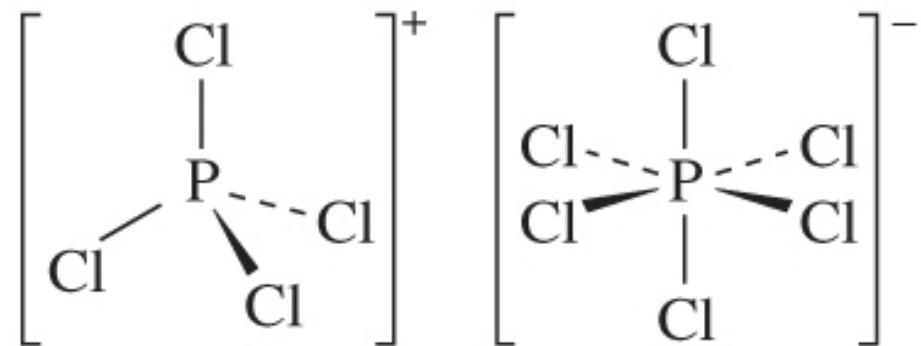
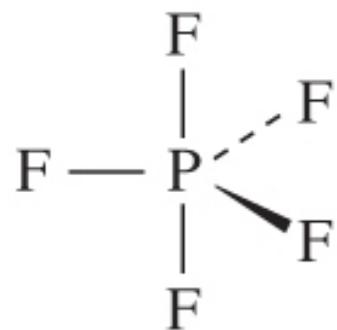
1% р-р Na_2HPO_4 : $\text{pH}= 8,9$

1% р-р NaH_2PO_4 : $\text{pH}= 4,6$



Галогениды ФОСФОРА

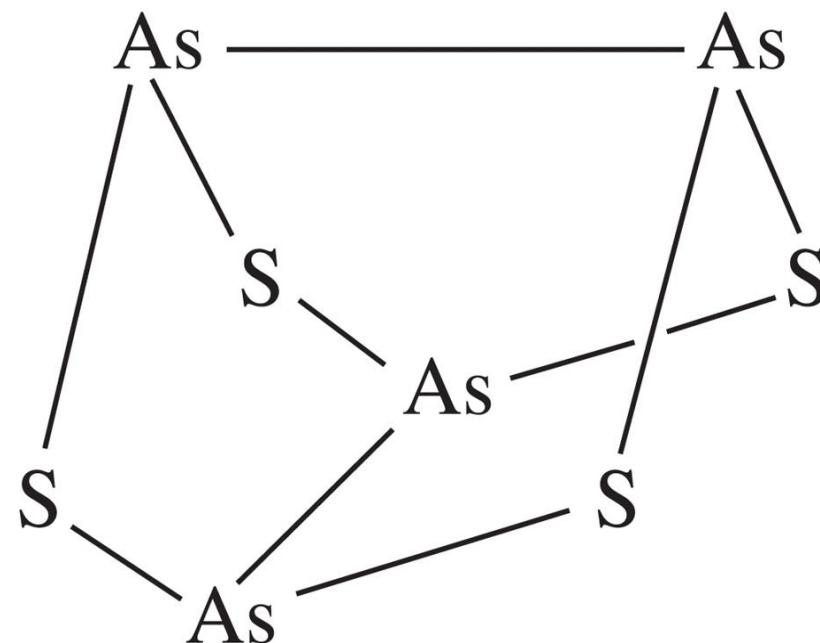
P^{3+}	PF_3 (лиганд!), PCl_3 , PBr_3 , PI_3
P^{5+}	PF_5 , $PCl_5 = [PCl_4][PCl_6]_{\text{тв}}$, $PBr_5 = [PBr_4]^+ Br^-_{\text{тв}}$.



Сульфиды



**Молекулярная клеточная структура,
растворимы в CS_2**



Сульфиды



Э = As, Sb, Bi



Э = As, Sb (Bi₂S₅ не существует)

As₂S₃, As₂S₅ – желтые

Sb₂S₃, Sb₂S₅ – оранжевые

Bi₂S₃ -черный

Сульфиды

Оксид осн.	Bi_2O_3
Сульфид осн.	Bi_2S_3
Оксид кисл.	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5, \text{Sb}_2\text{O}_5$
Сульфид кис.	$\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{Sb}_2\text{S}_5$
Оксид. амф.	Sb_2O_3
Сульфид амф.	Sb_2S_3

Тиосоли

**Взаимодействие кислых оксидов
(сульфидов) с основаниями:**



Нет взаимодействия!



Тиосоли

Э^{3+} ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$): $\text{Na}\text{ЭS}_2$ и $\text{Na}_3\text{ЭS}_3$

мета- орто-

Э^{5+} ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$): $\text{Na}\text{ЭS}_3$ и $\text{Na}_3\text{ЭS}_4$

мета- орто-

Получение сплавлением:



Тиосоли

Получение в растворе (\mathcal{E} = As, Sb):



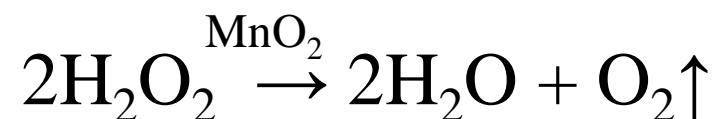
окислитель

Реакции с кислотами:

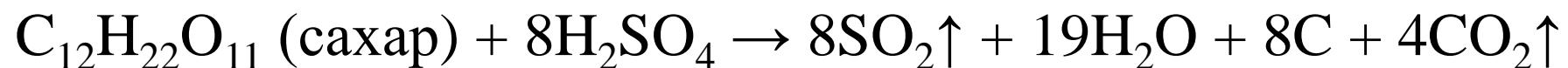
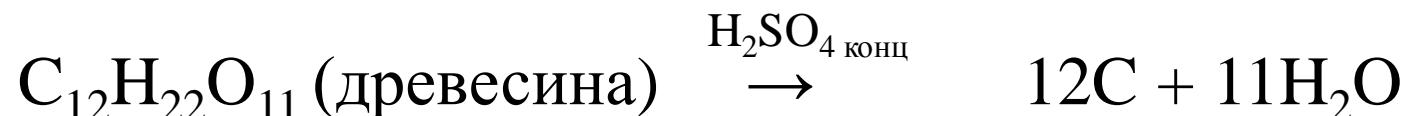


Опыты

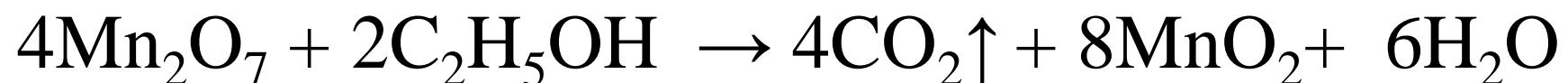
Разложение пероксида водорода в присутствии катализатора



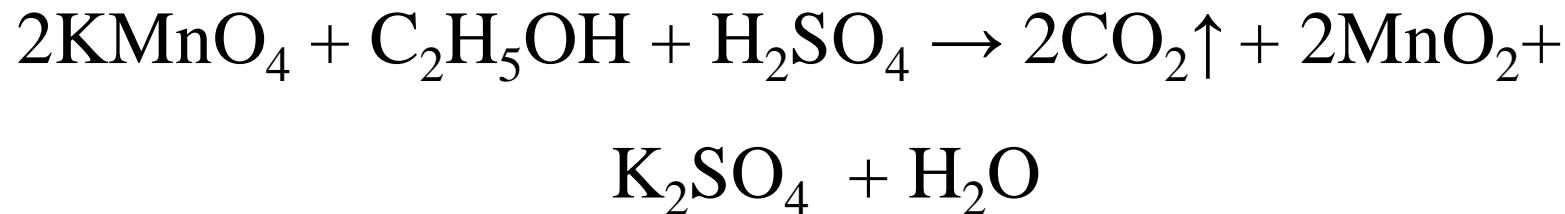
Действие $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц}}$ на древесину и сахар



Окислительные свойства Mn₂O₇ (Химические спички)



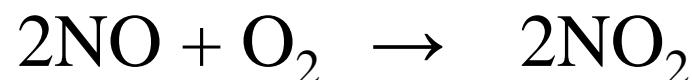
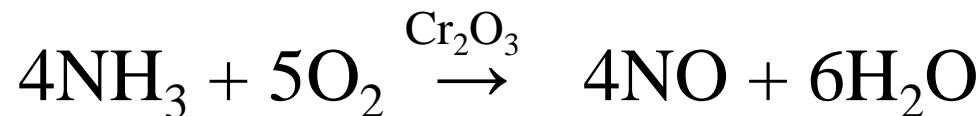
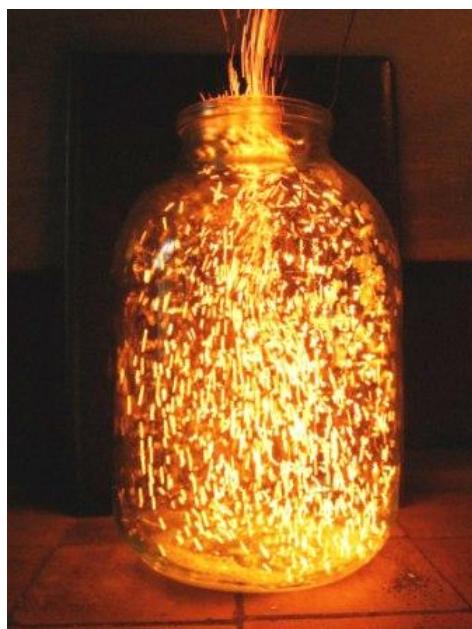
Горение KMnO₄ под слоем спирта



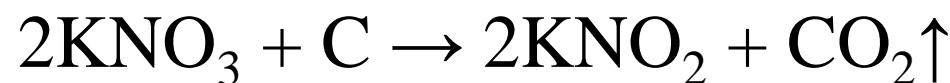
Расстворимость NH₃ в воде

Температура, К	Кол-во объемов в 1 объеме H ₂ O
273	~ 1200
293	~ 700

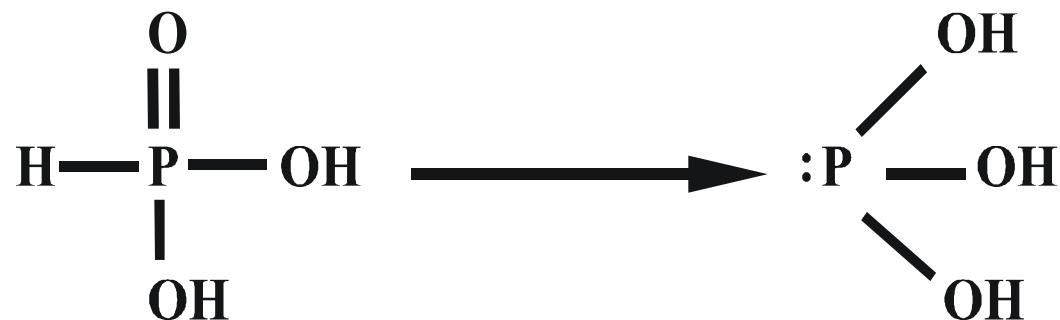
Окисление NH₃ кислородом в присутствии катализатора



Взаимодействие угля с KNO₃



Кислородные соединения Э⁺³



H_3PO_4 – фосфористая кислота,
двуосновная, средняя соль Na_2HPO_4

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 2, \text{pK}_{\text{a}2} = 7$$

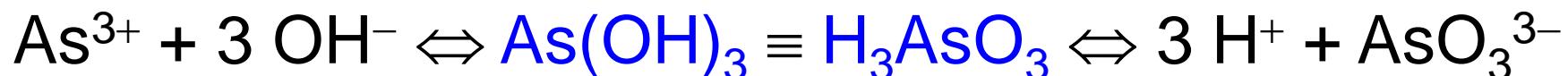
H_3AsO_4 – ортомышьяковистая кислота,
трехосновная

$$\text{pK}_{\text{a}1} = 10, \text{pK}_{\text{a}2} = 14$$

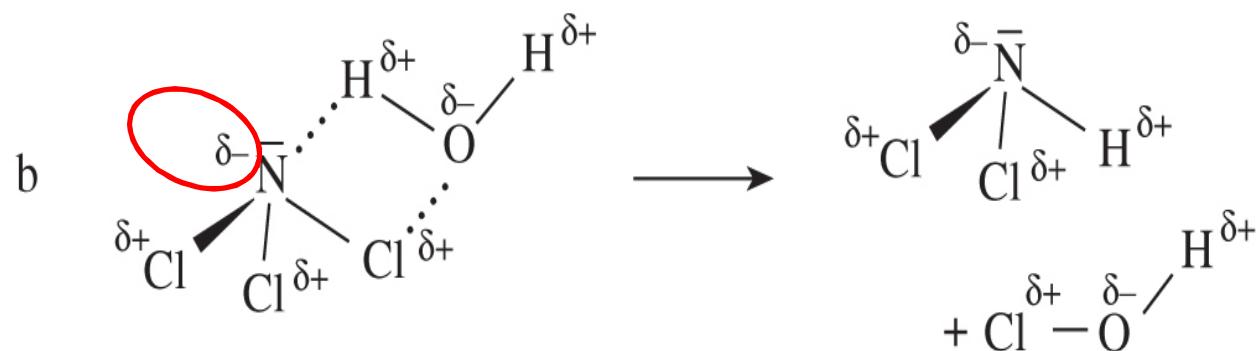
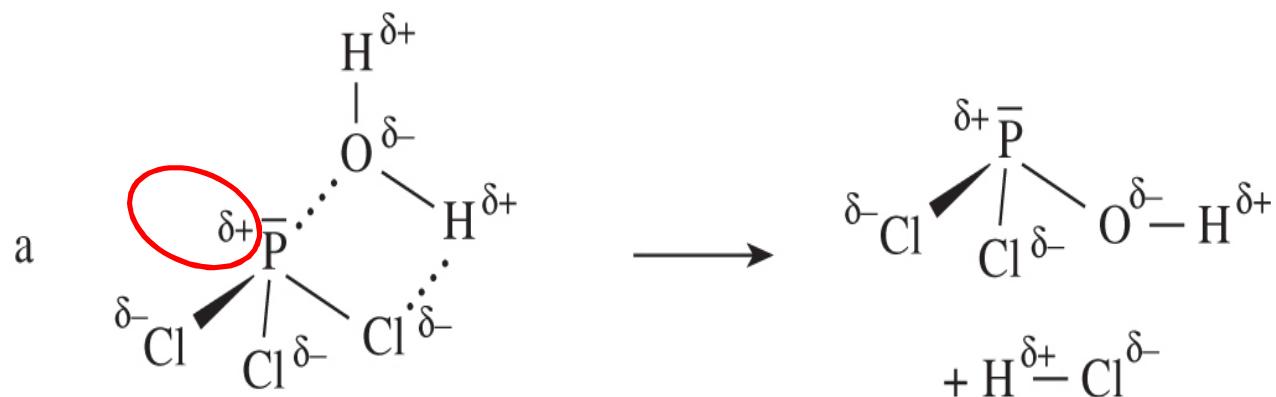
Гидролиз ЭГ₃



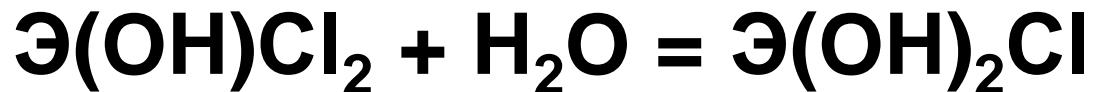
необратимо для **P**,
обратимо для **As**



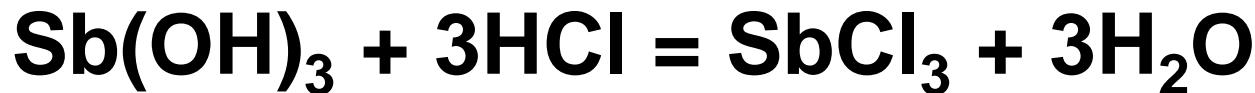
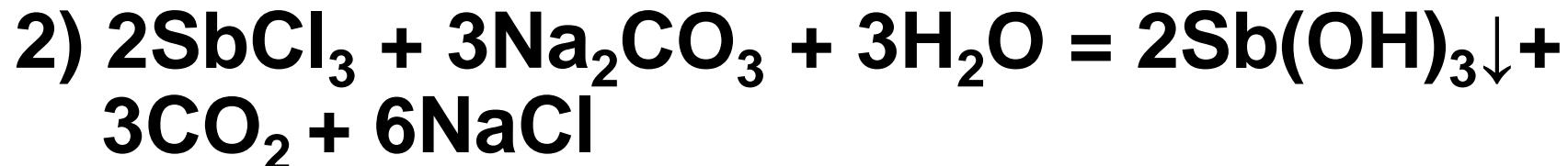
Сравнение с азотом



Гидролиз ЭГ₃



Э(OH)₂Cl = H₂O + (ЭO)Cl↓ – соли стибила
и висмутила



Ox/red св-ва кислородных соединений Р⁺³

Диспропорционирование H_3PO_3

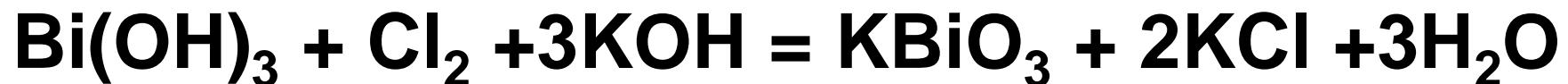


В кислой среде H_3PO_3 восстановитель



Ox/red св-ва соединений Bi⁺³

- В щелочной среде Bi³⁺ может быть окислен или восстановлен



- В кислой среде Bi³⁺ может быть восстановлен, но не окислен!



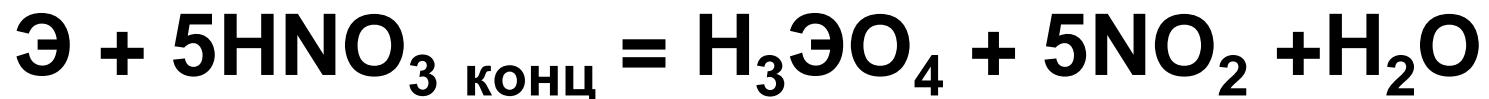
Кислородные соединения Э⁺⁵

	P_4O_{10}	As_2O_5	Sb_2O_5	$Bi_2O_5?$
Св-ва	P-М	P-М	н/р	н/р
К-ты	H_3PO_4	$HAsO_3$ H_3AsO_4	$Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ н/р	нет
Соли	Na_3PO_4 $NaPO_3$	Na_3AsO_4 $NaAsO_3$	Na_3SbO_4 - орто $NaSbO_3$ - мета	$NaBiO_3$

Получение кислот Э⁺⁵

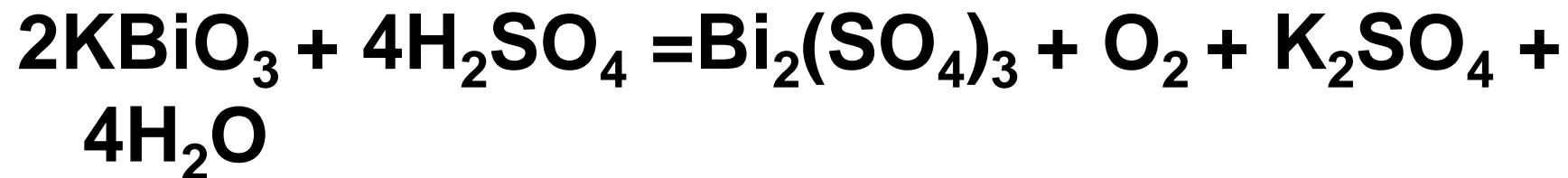


(Э = P, As, Sb)



Оx свойства Э⁺⁵

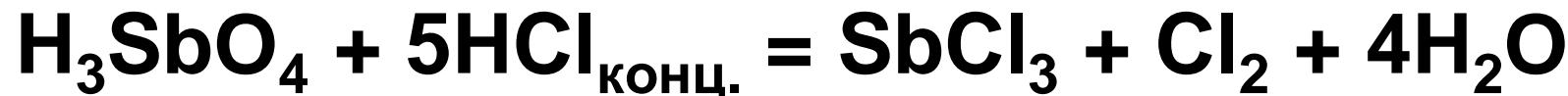
- Соли BiO₃⁻ можно получить только в сильнощелочной среде
- в кислой среде BiO₃⁻ ОЧЕНЬ СИЛЬНЫЙ ОКИСЛИТЕЛЬ



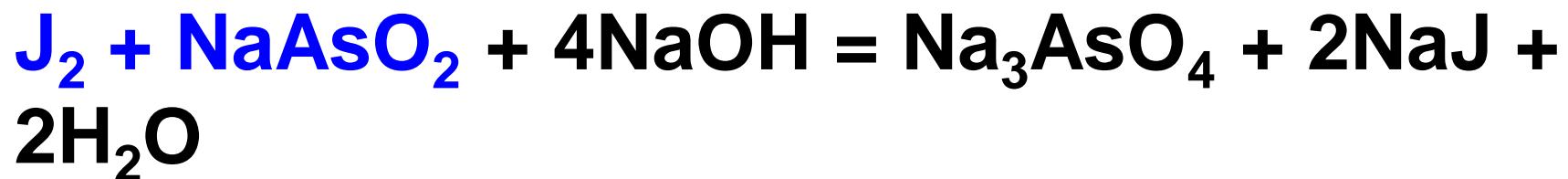
- Соединения Р⁵⁺ не являются окислителями

Ox свойства Э⁺⁵

As⁵⁺ и Sb⁵⁺ слабые окислители и только в кислой среде:



Но в щелочной среде:



Орто-фосфорная кислота

100% H_3PO_4 , $T_{\text{пл.}} = 42^\circ\text{C}$

$pK_{a1} = 2$; $pK_{a2} = 6$, $pK_{a3} = 12$

1% р-р Na_3PO_4 : $\text{pH}=12,1$

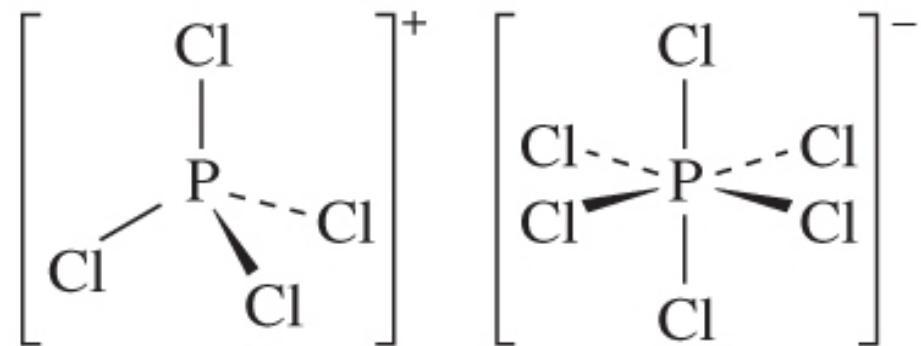
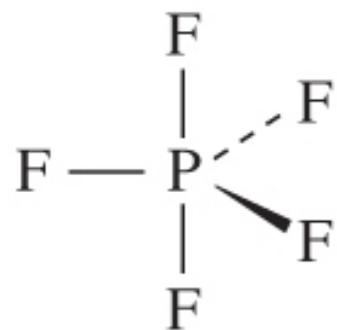
1% р-р Na_2HPO_4 : $\text{pH}= 8,9$

1% р-р NaH_2PO_4 : $\text{pH}= 4,6$



Галогениды ФОСФОРА

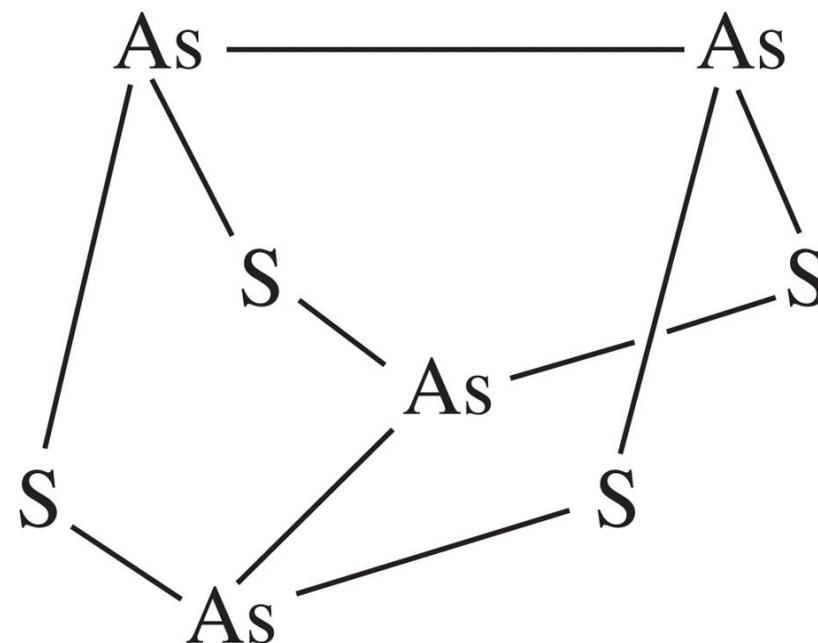
P^{3+}	PF_3 (лиганд!), PCl_3 , PBr_3 , PI_3
P^{5+}	PF_5 , $PCl_5 = [PCl_4][PCl_6]_{\text{тв}}$, $PBr_5 = [PBr_4]^+ Br^-_{\text{тв}}$.



Сульфиды



**Молекулярная клеточная структура,
растворимы в CS_2**



Сульфиды

\mathcal{E} = As, Sb, Bi



\mathcal{E} = As, Sb **(Bi₂S₅ не существует)**



As₂S₃, As₂S₅ – желтые

Sb₂S₃, Sb₂S₅ – оранжевые

Bi₂S₃ -черный

Сульфиды vs. Оксиды

Оксид осн.	Bi_2O_3
Сульфид осн.	Bi_2S_3
Оксид кисл.	$\text{P}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5,$ Sb_2O_5
Сульфид кисл.	$\text{P}_2\text{S}_5, \text{As}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_5, \text{Sb}_2\text{S}_5$
Оксид. амф.	Sb_2O_3
Сульфид амф.	Sb_2S_3

Тиосоли

**Взаимодействие кислых оксидов
(сульфидов) As и Sb с основаниями:**



Нет взаимодействия!



Тиосоли

Э^{3+} ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$): $\text{Na}\text{ЭS}_2$ и $\text{Na}_3\text{ЭS}_3$

мета- орто-

Э^{5+} ($\text{Э} = \text{P, As, Sb}$): $\text{Na}\text{ЭS}_3$ и $\text{Na}_3\text{ЭS}_4$

мета- орто-

Получение сплавлением:



Тиосоли

Получение в растворе (\mathcal{E} = As, Sb):



окислитель

Реакции с кислотами:



Побочная подгруппа V группы периодической системы

Содержание в земной коре и минералы

- V – 22 место, рассеян, $VS_2 \cdot V_2S_5$ (патронит).
Добывают из железных руд
- Nb – 64 место, рассеян и редкий, $M(NbO_3)_2$ ($M = Mn, Fe$) – колумбит
- Ta – 65 место, рассеян и редкий, $M(TaO_3)_2$ ($M = Mn, Fe$) – танталит

Открытие элементов

- V – 1801г. Мексиканец дель Рио, затем в 1830 Н. Сефстрёмом - «Ванадис» - древнеисландская богиня красоты
- Nb – 1801г. Англ. Гетгет в минерале колумбит и название колумбий.
1844 – От греч. «Ниобея» - дочь Тантала
- Ta – 1802 г. Швед Экеберг, по имени греческого полубога Тантала.

Простые вещества

Получение сложное,

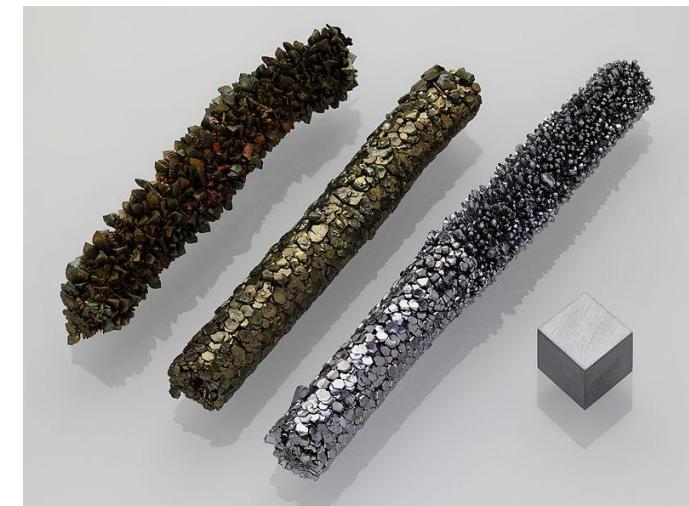
проблема разделения Nb и Ta



V – стали, танковая броня

Nb, Ta – химическая
аппаратура

Ta – костная и пластическая хирургия



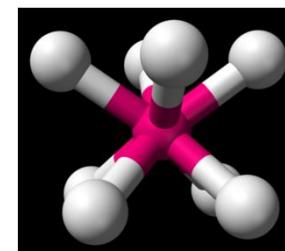
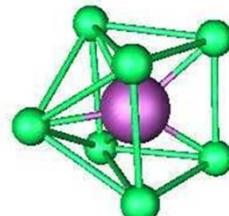
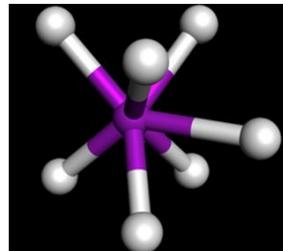
Известный "автомобильный король" Генри Форд сказал:
"Если бы не было ванадия" - не было бы автомобиля".
Незначительная добавка (0,2%) ванадия к обычной стали сообщает ей целый ряд ценных свойств: увеличивается ее **упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву**, что особенно важно для таких ответственных частей автомобиля, как рессоры, оси, валы, шестерни. Из ванадиевой стали изготавливают самые важные детали автомобильных моторов, цилиндры высокого давления, тормозные колодки. Если бы не ванадиевая сталь, автомобиль весил бы в два раза больше, в два раза увеличился бы расход горючего, износ покрышек, сократился срок службы дорожного покрытия.

Простые вещества

Химически инертные



Nb,Ta + царская водка = нет реакции



ВАНАДИЙ

2+ VO
3+ V_2O_3

основные
свойства



4+ VO_2

$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{VO}]\text{SO}_4$ сульфат ванадила

$\text{KOH} \rightarrow \text{K}_4\text{V}_4\text{O}_9$ «ванадит калия»

5+ V_2O_5

$\text{HCl} \rightarrow [\text{VO}_2]\text{Cl} \xrightarrow{\text{HCl}_{(\text{к.})}} [\text{VO}]\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$

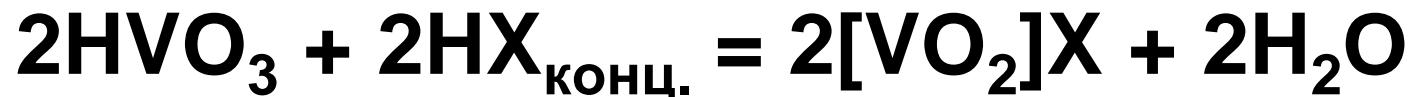
$\text{KOH} \rightarrow \text{KVO}_3, \text{K}_3\text{VO}_4$ «ванадаты»

Кислородные соединения V⁵⁺



(равновесие влево, кислота не получена)

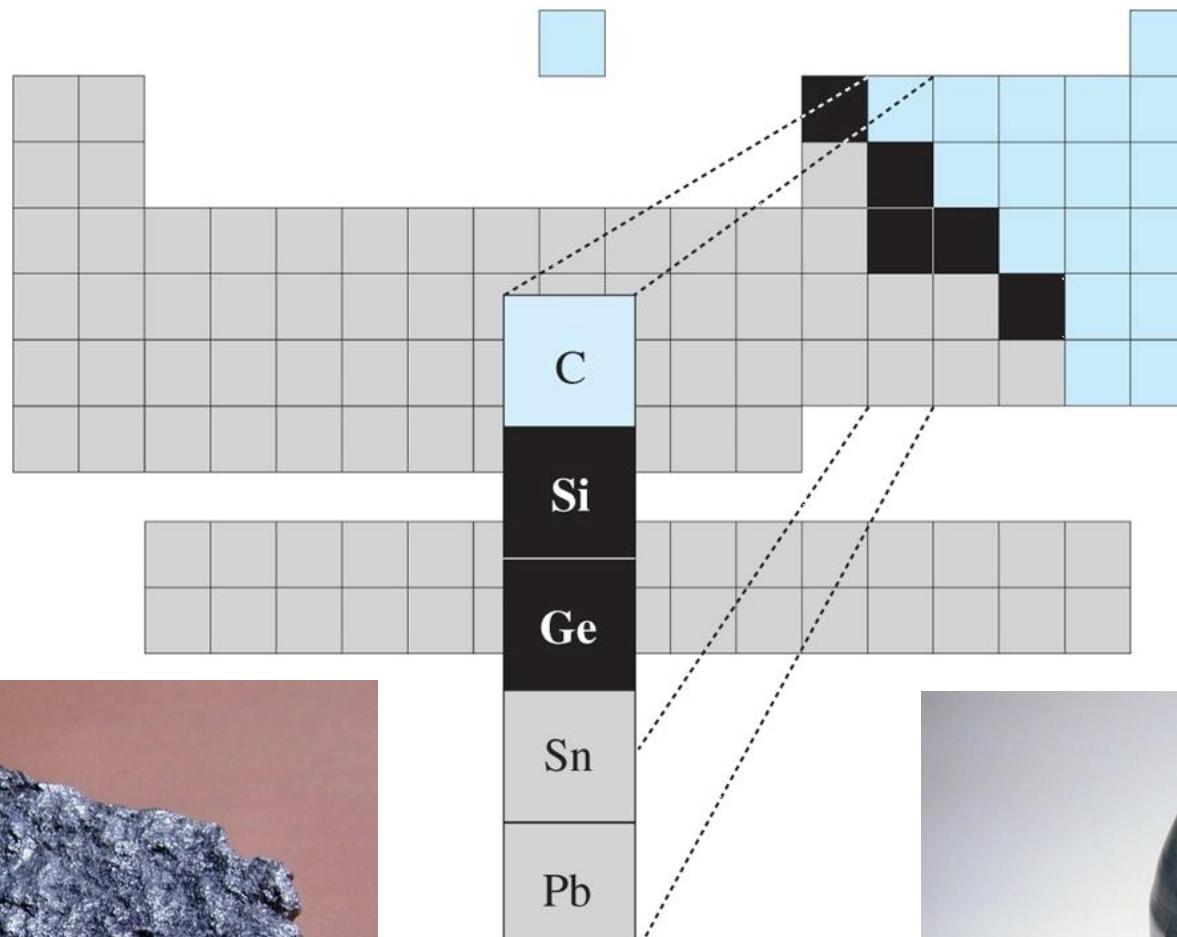
$V_2O_5 + 2NaOH = 2NaVO_3 + H_2O$ (медленно в растворе, быстро в расплаве), Na_3VO_4



Катализаторы на основе V_2O_5 , заменили платину при
производстве серной кислоты

IV группа периодической системы

C, Si, Ge, Sn, Pb



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. graphit.jpg



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. silicium-einkristall.jpg

Распространенность и минералы

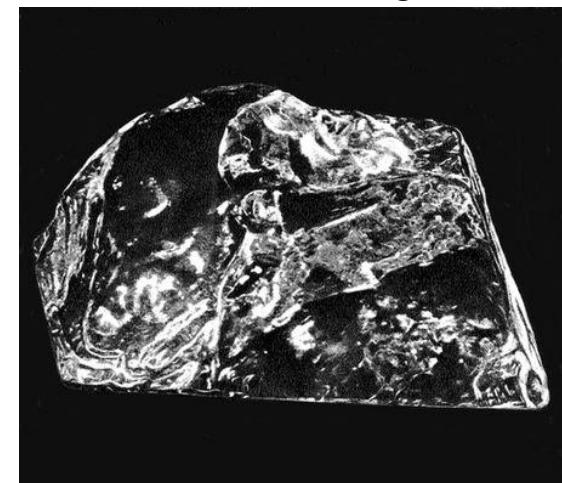
C – 11 место, CO_2 , CaCO_3 (известняк, кальцит, мрамор), уголь, нефть, прир. газ

Si – 2 место; SiO_2 (кремнезем, кварц), силикаты, алюмосиликаты

Ge – 54 место, Cu_3GeS_4 (германит)

Sn – 27 место, SnO_2 (касситерит)

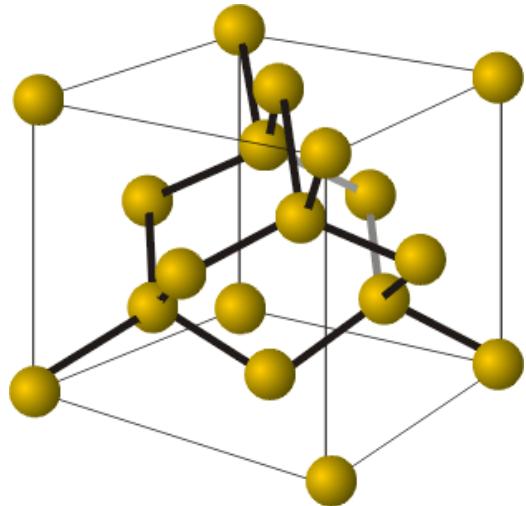
Pb – 60 место, PbS (галенит), PbSO_4 , PbCO_3



Открытие элементов

- **C** –известен с древнейших времен; лат. «карбон» - уголь
- **Si** – 1883 г., швед Берцелиус; от лат. «силекс» - кремень
- **Ge** - предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт нем. Винклером в 1885 г., в честь Германии
- **Sn** – известен давно, от лат. «станнум» - стойкий
- **Pb** – известен давно, происхождение названия не ясно

Аллотропные модификации С

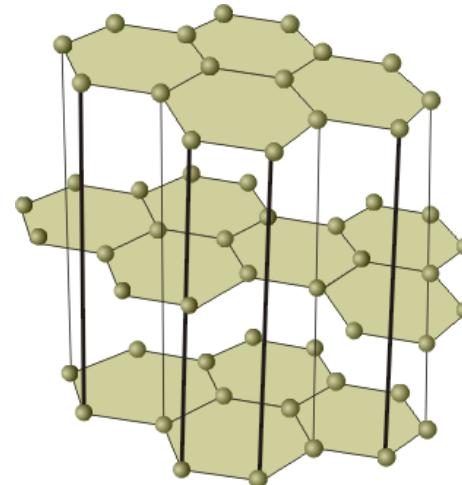


Алмаз, $d(\text{C-C}) = 1,54 \text{ \AA}$

sp^3 гибридизация

$\text{C(графит)} = \text{C (алмаз)}$ (Т, Р, катализатор)

$\Delta_r G^\circ = +2,9 \text{ кДж/моль}$

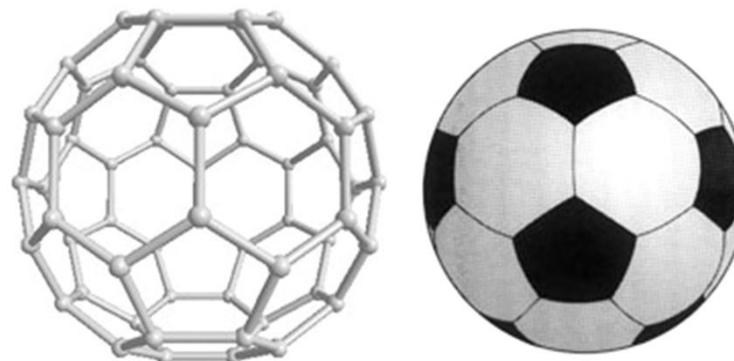


Графит, $d(\text{C-C}) = 1,42 \text{ \AA}$

sp^2 гибридизация

Фуллерены

C_{60}



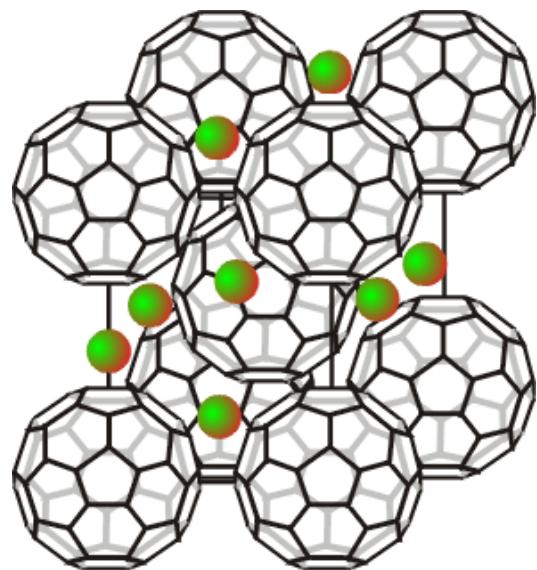
Открыты в 1980 г., Нобелевская премия по химии

ПОЛУЧЕНИЕ: Электрическая дуга между угольными электродами, далее сложная очистка

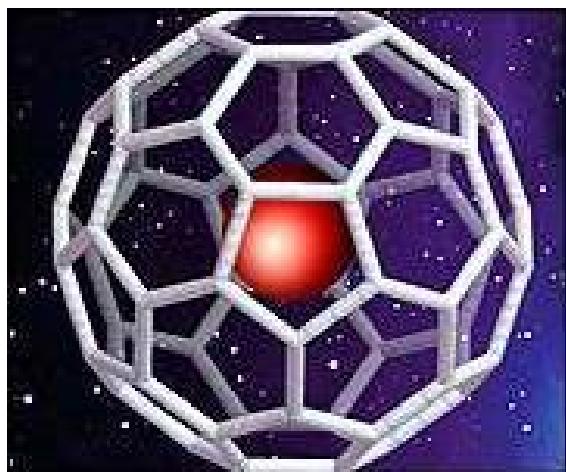
Молекулярная структура, растворимы в органических растворителях

Сочетание 5-ти и 6-ти членных циклов

Фуллерены

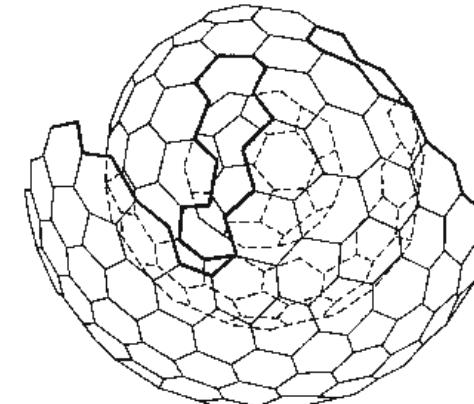
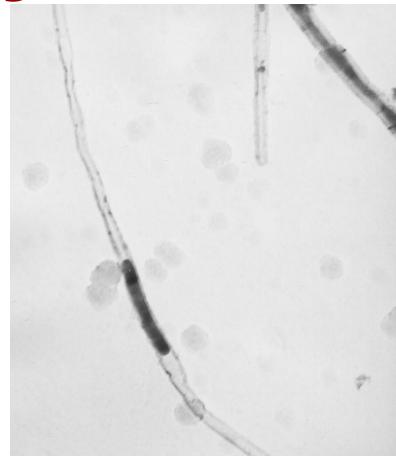
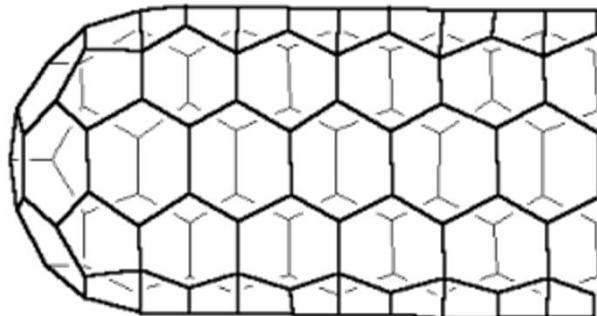


K_3C_{60} – сверхпроводник
при $T_c = 18K$

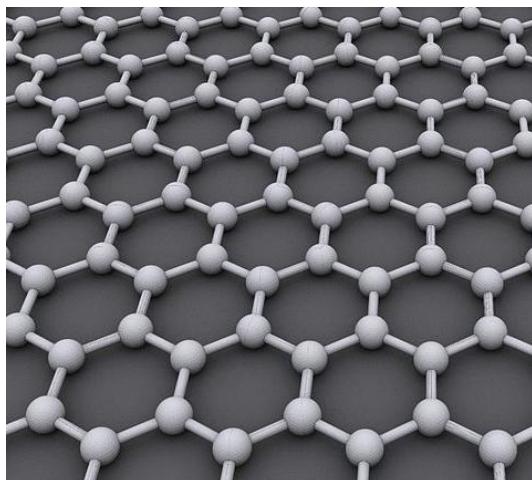


$Gd@C60$

Углеродные нанотрубки и луковицы



Углеродные нанотрубки – однослойные и многослойные; открытые и закрытые; модификация поверхности и интеркалирование.



- Графен

Нобелевская премия по физике (2010)

Карбиды

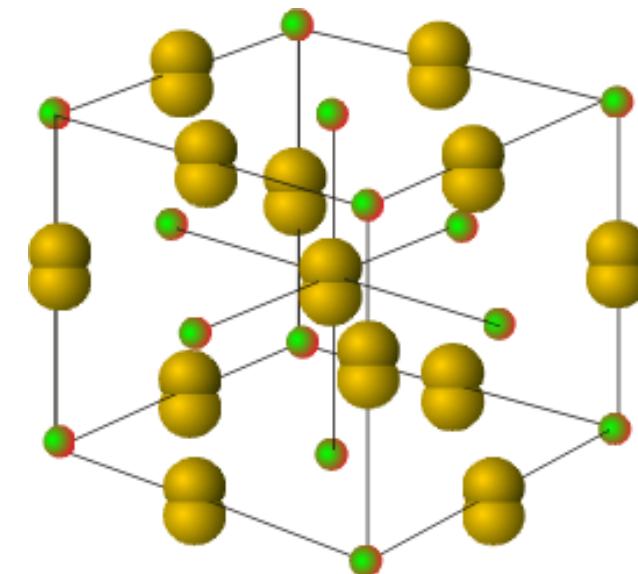
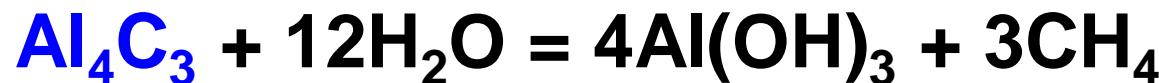
Ионные – щелочные и щелочноземельные металлы и Al.

Металлоподобные – d и f металлы, металлический блеск, проводимость, очень твердые. WC – режущие инструменты, аппаратура высокого давления. Fe₃C – составная часть чугуна и стали.

Ковалентные – B₄C (правильнее B₁₂C₃) и SiC (карборунд, структура алмаза, хрупкий), очень твердые

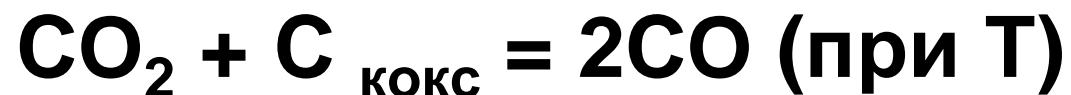
Карбиды

Ионные карбиды – **метаниды** (Be_2C , Al_4C_3),
ацетилениды ($\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2$)



CO (угарный газ)

Получение в промышленности



Получение в лаборатории



Свойства CO

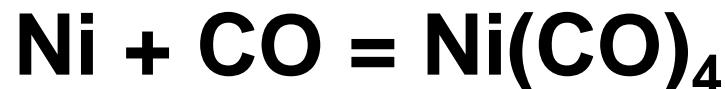
Солеобразующий оксид:



Восстановительные свойства:

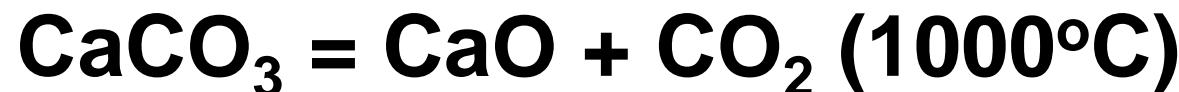


Комплексы (карбонилы):





Получение в промышленности:



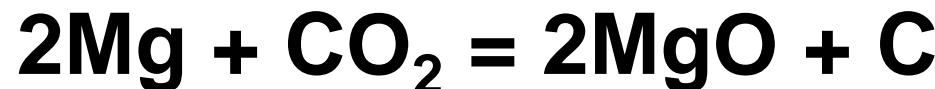
Получение в лаборатории:



(в аппарате Киппа)

СВОЙСТВА:

**Окислитель: Активные металлы (Mg, Na, K)
горят в CO₂**



Карбонаты и гидрокарбонаты

Растворимость в воде: 1V CO₂ в 0,9V H₂O



Растворимые соли: Na⁺, K⁺, NH₄⁺

Нерастворимые соли MCO₃ (M = Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Ba)

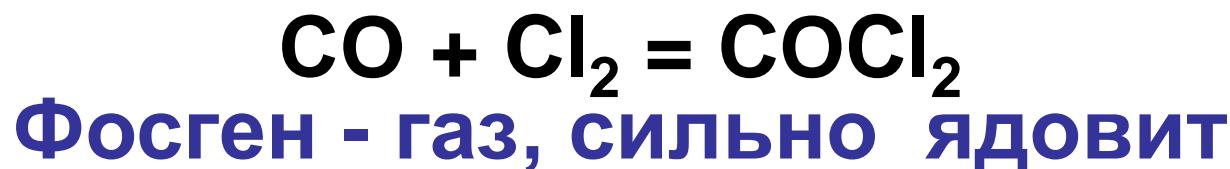
Растворимые карбонаты слабых оснований
(M= Al, Fe, Cr) гидролизуются полностью:



Галогениды и оксогалогениды

CX_4 , X = F, Cl, Br, I (газ \rightarrow твердое),
не реагируют с водой

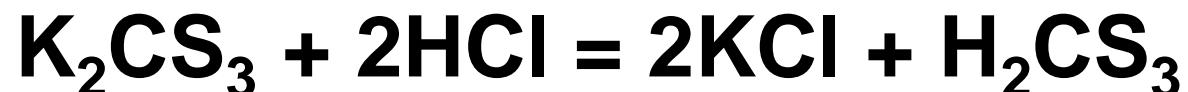
(хотя термодинамически эти реакции разрешены)



Соединения с S

CS_2 – сероуглерод, $T_{\text{кип}} = 44^\circ\text{C}$, легко возгорается, растворитель P_4 , S_8 , I_2

$\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2$ (пары серы и раскаленный уголь)



тиоугольная к-та $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 7 \cdot 10^{-9}$

$\text{H}_2\text{CS}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ (медленно при Т)

Соединения с N

HCN – циановодород, $t_{\text{кип.}} = 26^{\circ}\text{C}$, ядовит,
растворим в воде



**(равновесие в воде сдвинуто сильно
влево)**

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ нитрилы (слабый яд, слабый
запах, $t_{\text{кип.}} = 60^{\circ}\text{C}$)

$\text{CH}_3\text{-N=C}$ изонитрилы (сильный яд,
сильный запах, $t_{\text{кип.}} = 80^{\circ}\text{C}$)

Соединения с N

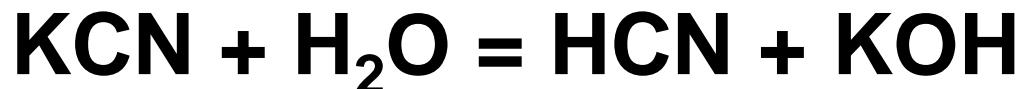
ПОЛУЧЕНИЕ:

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN}_2) + \text{C}$ 1100°C,
цианамид кальция (производное
цианамида $\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$)



Сиильная кислота HCN слабая, $pK_a = 9$.

Соли цианиды гидролизуются:



Соединения с N

CN⁻ образует многочисленные комплексы:

K₄[Fe(CN)₆] – желтая кровяная соль

K₃[Fe(CN)₆] – красная кровяная соль

Восстановительные свойства:



Соединения с N и S

HSCN – родановодородная (тиоциановая) кислота, сильная ($K_a = 0,5$)

Таутомерия: H-S-C≡N \rightleftharpoons H-N=C=S



роданид, не гидролизуется

Качественная реакция на Fe^{3+} :



Соединения с N и S

ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА:

Pt^{2+} , Ag^+ - донорный атом S (тиоцианаты)



Cr^{3+} , Co^{2+} - донорный атом N
(изотиоцианаты)

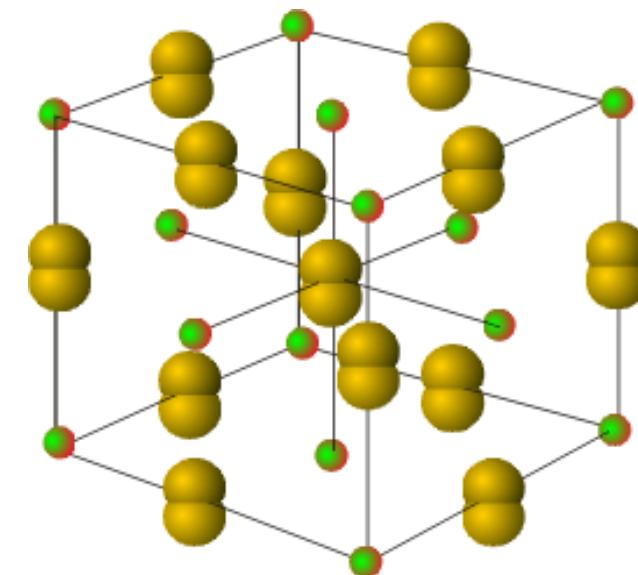
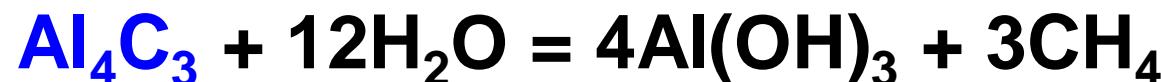


«Фараонова змея»

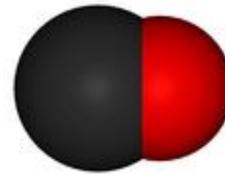


Карбиды

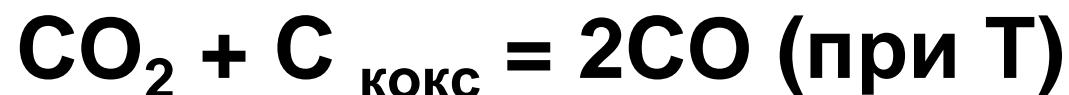
Ионные карбиды – **метаниды** (Be_2C , Al_4C_3),
ацетилениды ($\text{M}^{\text{II}}\text{C}_2$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{C}_2$)



CO (угарный газ)



Получение в промышленности



Получение в лаборатории

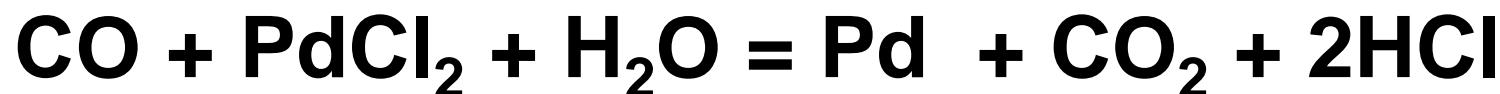


Свойства CO

Солеобразующий оксид:

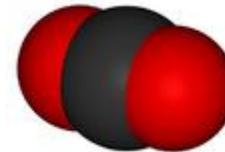


Восстановительные свойства:

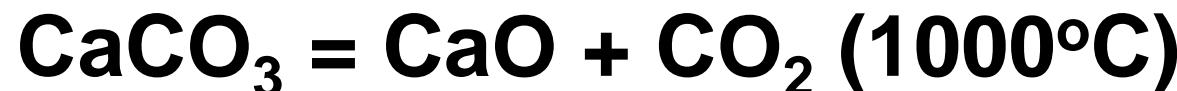


Комплексы (карбонилы):





Получение в промышленности:



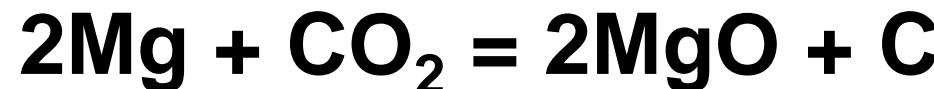
Получение в лаборатории:



(в аппарате Киппа)

СВОЙСТВА:

**Окислитель: Активные металлы (Mg, Na, K)
горят в CO₂**



Карбонаты и гидрокарбонаты

Растворимость в воде: 1V CO₂ в 0,9V H₂O



Растворимые соли: Na⁺, K⁺, NH₄⁺

Нерастворимые соли MCO₃ (M = Mg, Ca, Cu, Zn, Pb, Ba)

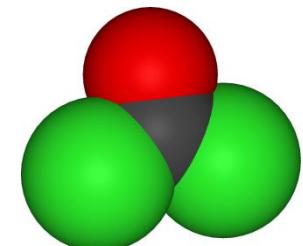
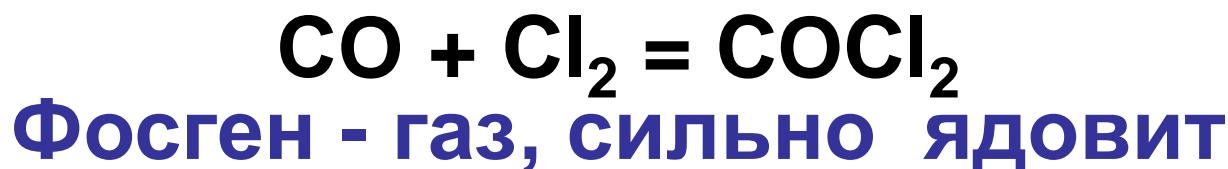
Растворимые карбонаты слабых оснований
(M= Al, Fe, Cr) гидролизуются полностью:



Галогениды и оксогалогениды

CX_4 , X = F, Cl, Br, I (газ \rightarrow твердое),
не реагируют с водой

(хотя термодинамически эти реакции разрешены)



Соединения с S

CS_2 – сероуглерод, $T_{\text{кип}} = 44^\circ\text{C}$, легко возгорается, растворитель P_4 , S_8 , I_2 , смол, масел и т. п.

Получение:

$\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2$ (пары серы и раскаленный уголь)

$\text{CS}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{K}_2\text{CS}_3$ тиокарбонат

$\text{K}_2\text{CS}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{CS}_3$

тиоугольная к-та $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 7 \cdot 10^{-9}$

$\text{H}_2\text{CS}_3 = \text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ (медленно при T)

Соединения с N

HCN – циановодород, $t_{\text{кип.}} = 26^{\circ}\text{C}$, ядовит,
растворим в воде



**(равновесие в воде сдвинуто сильно
влево)**

$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ нитрилы (слабый яд, слабый
запах, $t_{\text{кип.}} = 60^{\circ}\text{C}$)

$\text{CH}_3\text{-N=C}$ изонитрилы (сильный яд,
сильный запах, $t_{\text{кип.}} = 80^{\circ}\text{C}$)

Соединения с N

ПОЛУЧЕНИЕ:

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN}_2) + \text{C}$ 1100°C,
цианамид кальция (производное
цианамида $\text{NH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$)



Сиильная кислота HCN слабая, $pK_a = 9$.

Соли цианиды гидролизуются:

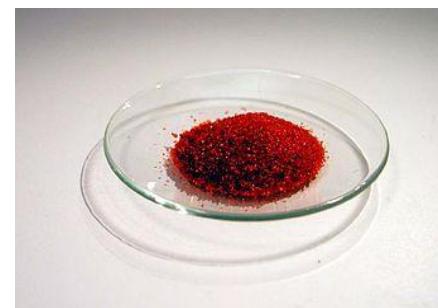


Соединения с N

CN⁻ образует многочисленные комплексы:

K₄[Fe(CN)₆] – желтая кровяная соль

K₃[Fe(CN)₆] – красная кровяная соль



Восстановительные свойства:



Соединения с N и S

HSCN – родановодородная (тиоциановая) кислота, сильная ($K_a = 0,5$)



Таутомерия: $\text{H-S-C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{H-N=C=S}$



роданид, не гидролизуется

Качественная реакция на Fe^{3+} :



Соединения с N и S

ДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА:

Pt^{2+} , Ag^+ - донорный атом S (тиоцианаты)



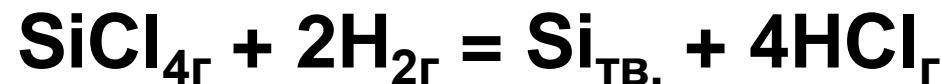
Cr^{3+} , Co^{2+} - донорный атом N
(изотиоцианаты)



«Фараонова змея»



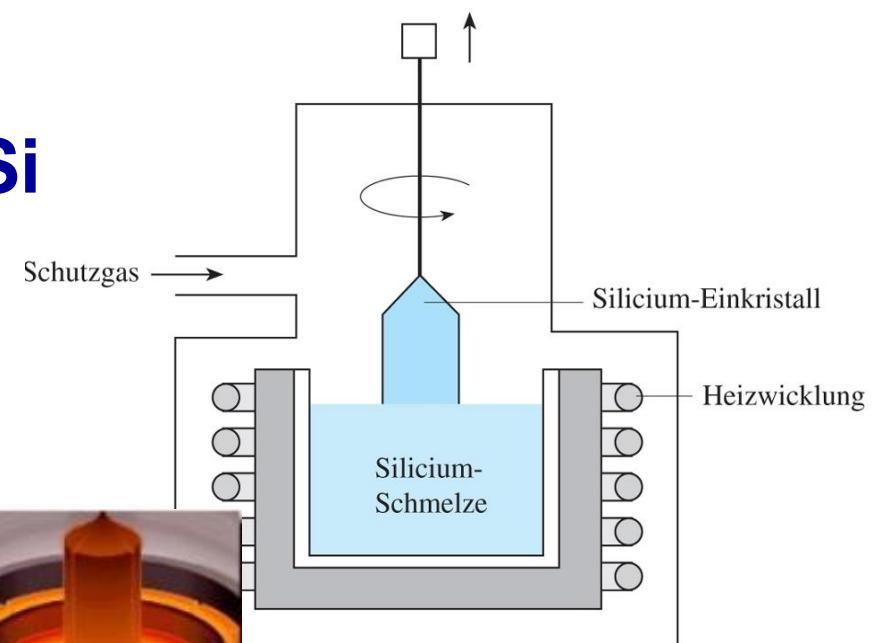
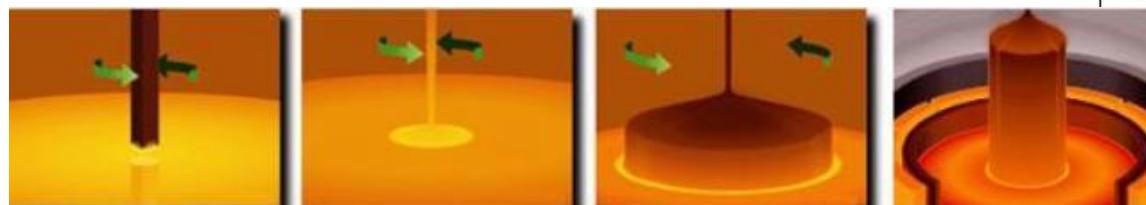
Кремний ПОЛУПРОВОДНИК, МАТЕРИАЛ 20 ВЕКА



**Получение
моноцирсталического Si**

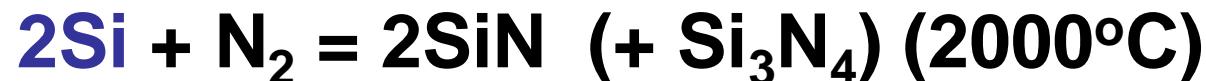
Метод Чохральского

99,9999%



Кремний

Реакции с простыми веществами



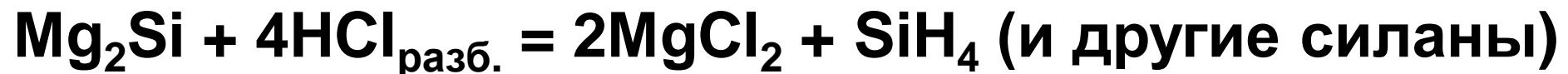
Аморфный кремний более
реакционноспособен, чем кристаллический

Кремний

... еще реакции кремния:



Силаны



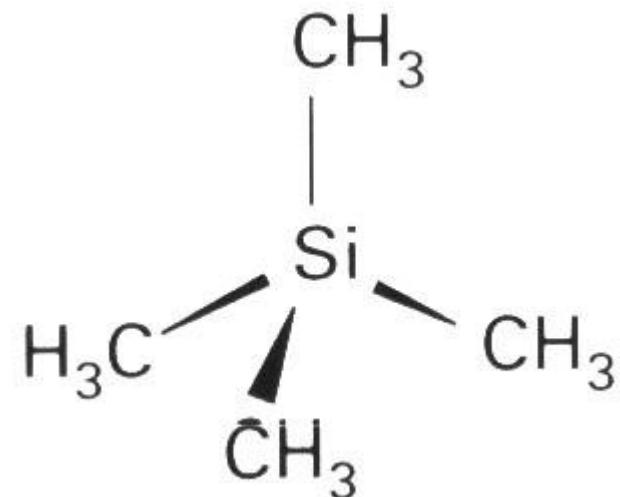
$\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ – известны до $n = 8$ (только предельные)

Менее устойчивы, чем алканы ($n > 60$)

Загораются на воздухе

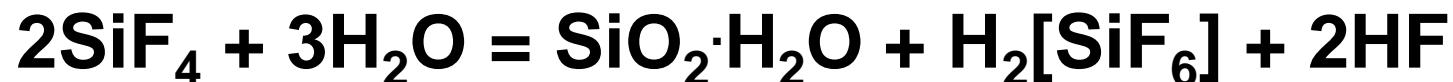


Разлагаются водой

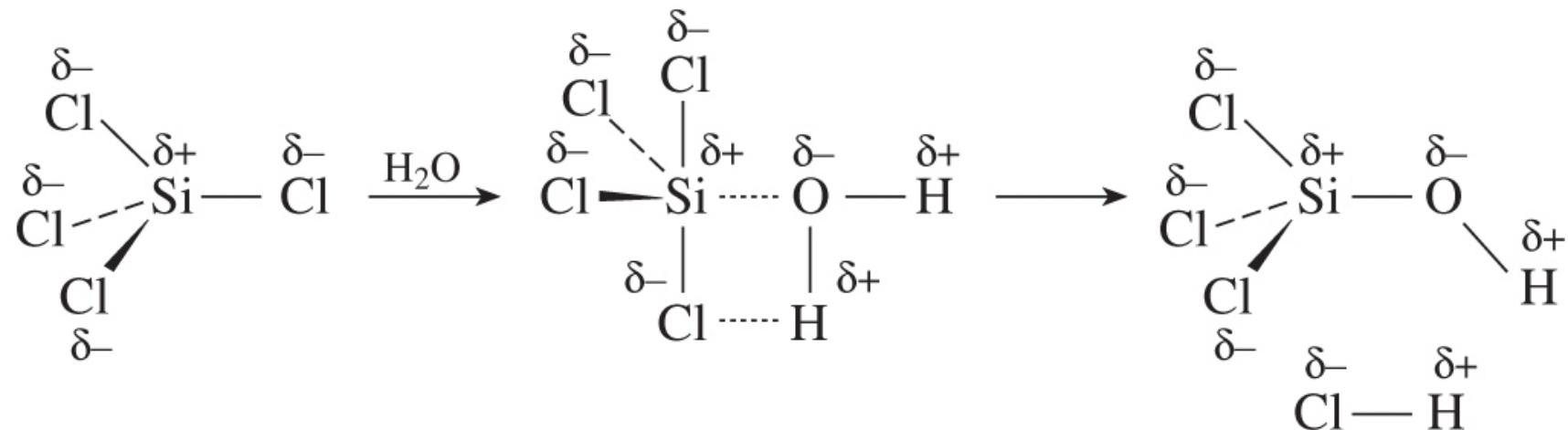


Галогениды кремния

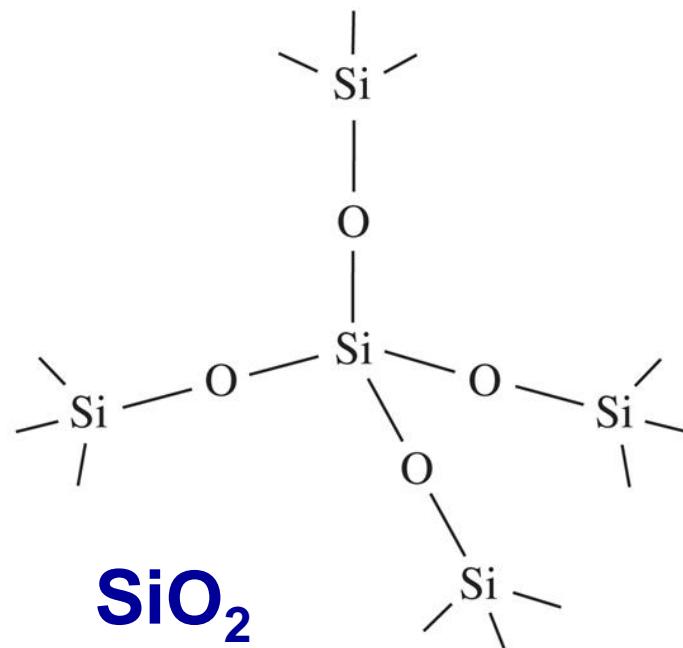
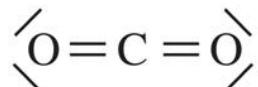
SiX_4 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (галогенангидриды)



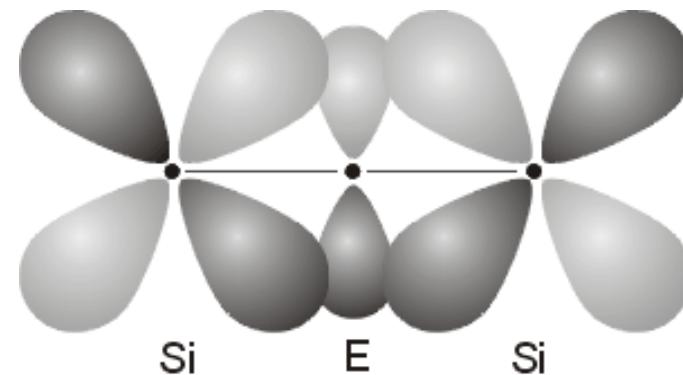
Кремнефтороводородная кислота – сильная



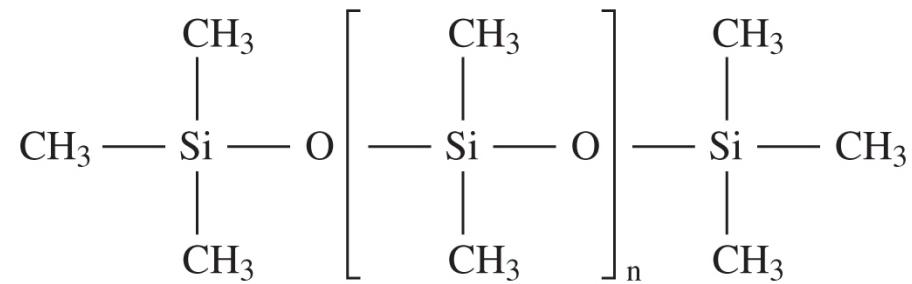
Связи Si-O-Si



Аметист
Сердолик
Оникс

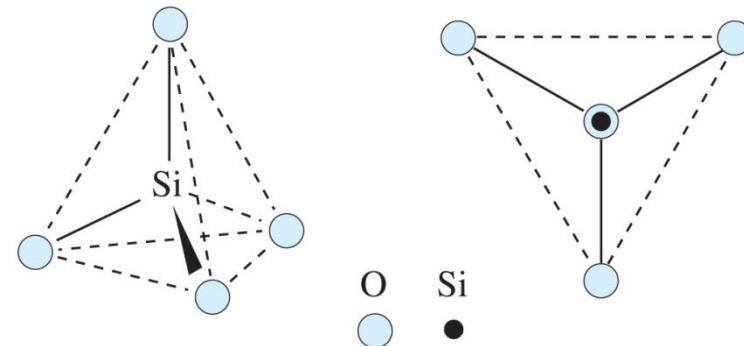


E = O, NH

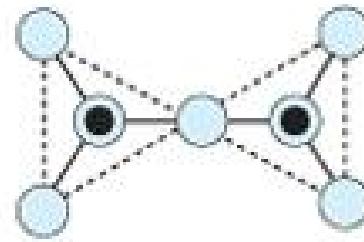


Силиконовые полимеры

Силикаты (тысячи минералов)

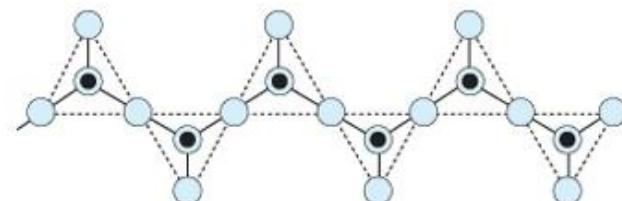


$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
дисиликат



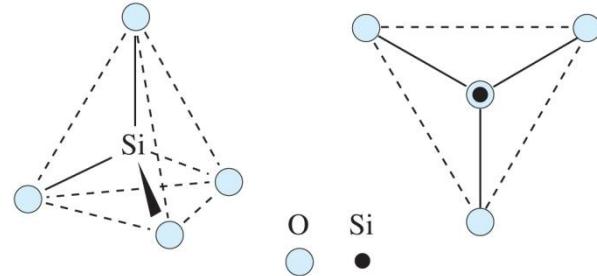
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Thortveitit

$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$
цепи

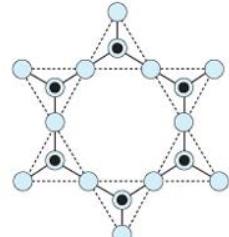


CaSiO_3
Wollastonit

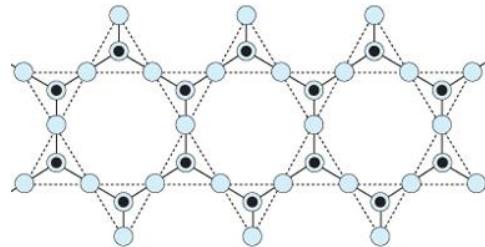
Силикаты



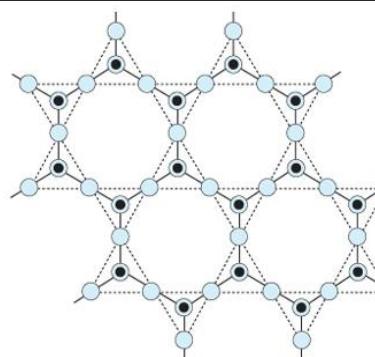
$\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$
циклы



$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$
ленты



$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$
слои



$\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Beryll

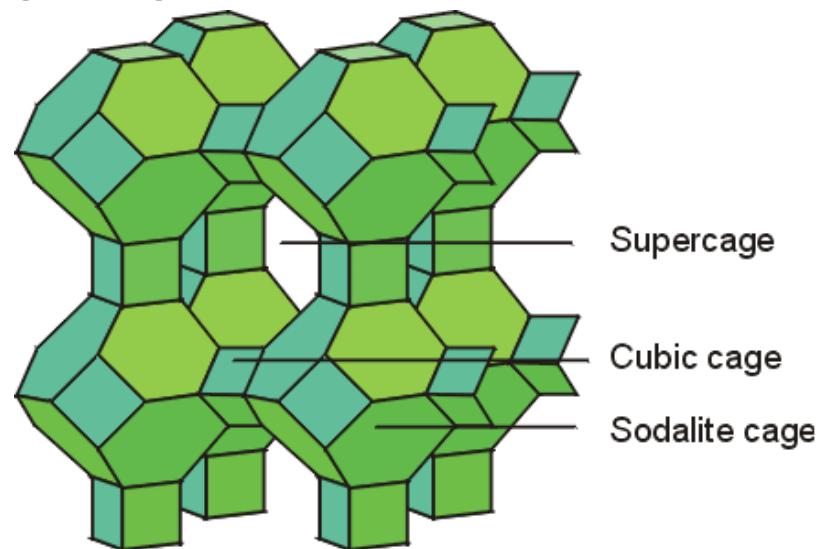
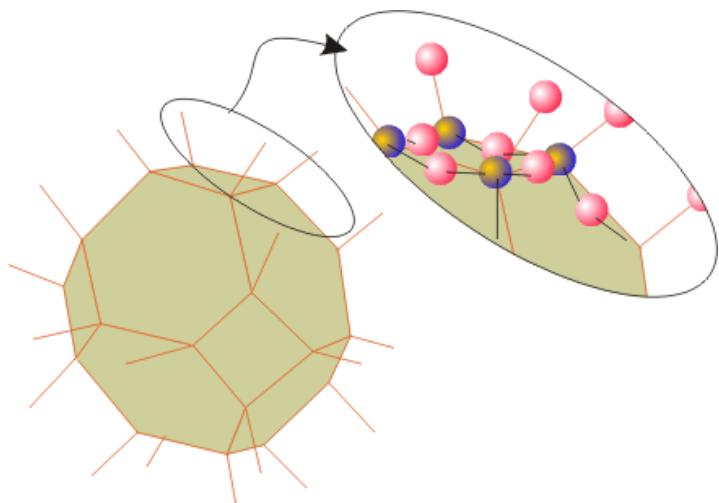
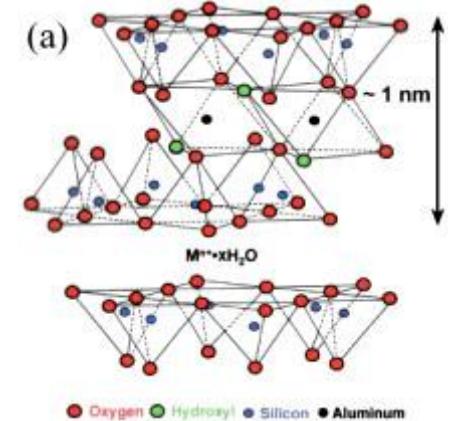
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH},\text{F})_2$
Tremolit

$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Talk

Алюмосиликаты



Al или замещает Si (тетраэдр)
или имеет октаэдр. окружение



Цеолит А

Усеченный октаэдр



Диаметр входного окна 4¹ Å

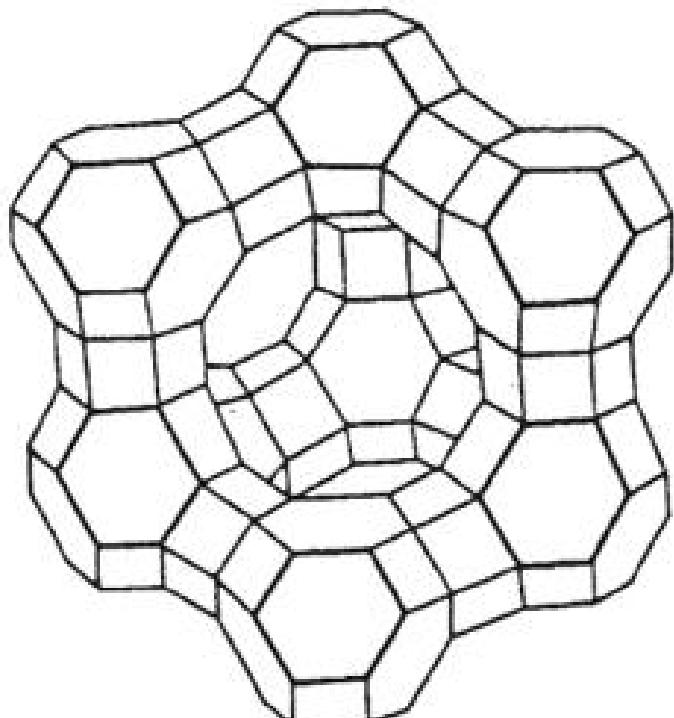
Алюмосиликаты

Цеолит X



Диаметр входного окна 8 Å

ПРИМЕНЕНИЕ



1) Ионный обмен

2) Разделение молекул

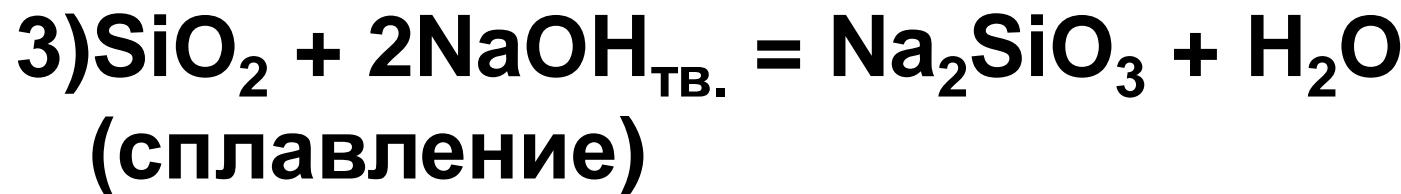
3) Катализ

4) Ship in the Bottle



SiO₂:

1) H/p в воде, минеральных кислотах, растворах щелочей



КРЕМНИЕВЫЕ К-ТЫ: мета H_2SiO_3 , орто H_4SiO_4

Слабее угольной $\text{pK}_{\text{a}1} = 10$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 13$

Кремневые кислоты

**Получение: действие минеральных к-т на
р-ры силикатов; гидролиз галогенидов.**



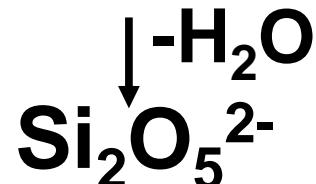
Высушивание – силикагель (адсорбент)

**Соли: растворимые в воде - K_2SiO_3 , Na_2SiO_3
(жидкое стекло, клей).**

нерасторимые в воде – ПРИРОДНЫЕ СИЛИКАТЫ.



дисиликат



Ge, Sn, Pb

Увеличение металлических свойств в ряду Ge-Sn-Pb

Простые вещества:

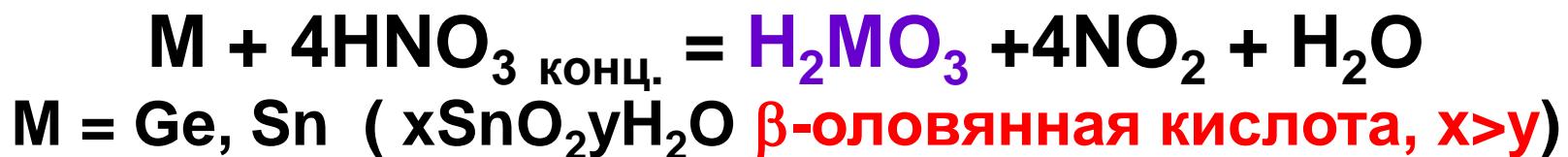
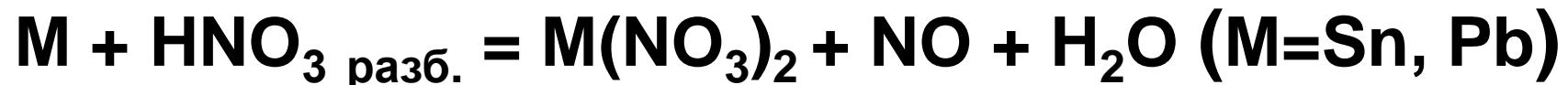
- 1) Ge – структура алмаза, по свойствам похож на Si, полупроводник**
- 2) Sn - α , β , γ . Переход $\beta \rightarrow \alpha$ ускоряется при низкой Т («оловянная чума» 13.2 С)**
- 3) Pb – металл, кристалл. решетка кубическая гранецентрированная**

Ge, Sn, Pb

С кислотами неокислителями: Ge нет реакции.



С кислотами окислителями:



$$M = Ge, Sn$$

Ge, Sn, Pb



С щелочами: Ge – нет реакции,



в избытке щелочи $\text{K}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

(Pb слабее)

Соединения Ge, Sn, Pb с H



Германоводороды $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n < 10$)



PbH_4 – **плюмбан, крайне неустойчив**, получают небольшие к-ва при действии HCl на сплав Pb и Mg.

Тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ – устойчив.

Устойчивость EH_4 уменьшается в ряду
C, Si, Ge, Sn, Pb



ЭO_2 ($\text{Э} = \text{Ge, Sn, Pb}$)

	Цвет	Раств. в воде	Свойства
GeO_2	Белый	Слабо $\text{pH}<7$	Амфотерный Не окислит.
SnO_2	Белый	нет	Амфотерный Не окислит.
PbO_2	Корич-невый	нет	Амфотерный ОКИСЛИТЕЛЬ



Кислоты Э⁴⁺ (Э = Ge, Sn)

$x\text{EO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – неопределенный состав.

α и β -формы $x\text{EO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x < y$ - α , $x > y$ - β)

Растворы GeO_2 в воде, очень слабая кислота $pK_a = 10$

Получение оловянных кислот:



Оловянные кислоты



α : $y > x$, растворима в к-тах и щелочах



Старение оловянных кислот: $\alpha \rightarrow \beta$

- потеря воды
- β : $y < x$, НЕ растворима в к-тах и щелочах

Соединения Pb⁴⁺



Сильный окислитель:



Плюмбаты:



В растворах $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$

Соединения Pb⁴⁺

Галогениды: PbF₄ (крист., гигроскопично),

PbCl₄ (желтая жидкость, неуст.)

[PbX₆]²⁻ - гексагалогеноплюмбаты

(X = Cl, Br, I),

K₂[PbCl₆] устойчив до 200°C

- Комплексообразование стабилизирует высшие степени окисления

Свинцовый сурик

$6\text{PbO} + \text{O}_2 = 2\text{Pb}_3\text{O}_4$ (400-500°C) – красно-
оранжевый



$2\text{Pb}_3\text{O}_4 = 6\text{PbO} + \text{O}_2$ (>500°C)
желтый



Соединения Э²⁺ (Э = Ge, Sn, Pb)

- Ox-Red свойства
- Уменьшение восстановительных свойств в ряду Ge-Sn-Pb (для Э²⁺)
- Соединения Sn²⁺ - удобные мягкие восстановители

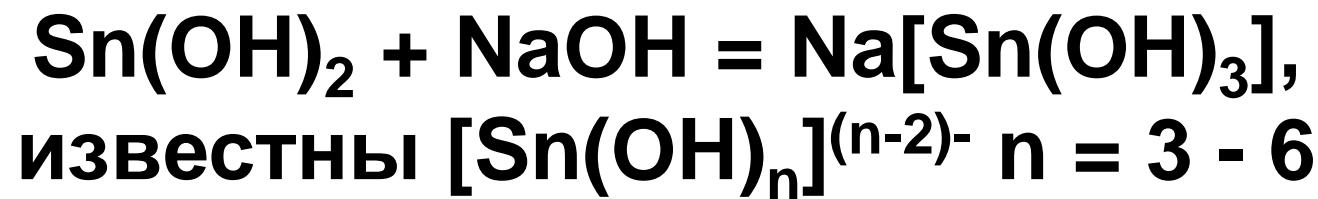
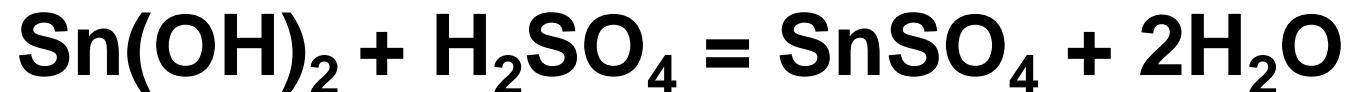
Кислотно-основные свойства

- ЭО и Э(OH)₂ – амфотерные, но с преобладанием основных свойств
- Для ЭО и Э(OH)₂ основные св-ва в ряду Ge-Sn-Pb увеличиваются

Соединения Sn^{2+}



Сине-черный



Диспропорционирование при нагревании



Соединения Sn^{2+}

Растворимые соли SnX_2 :



Комплексообразование:

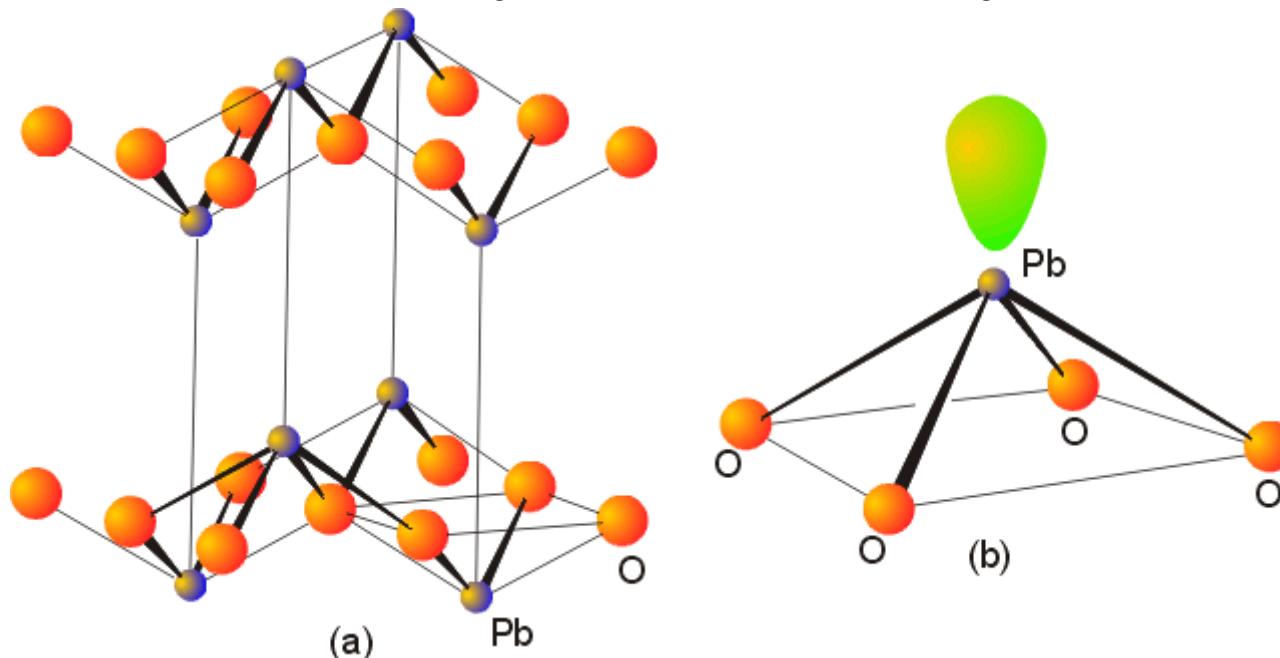
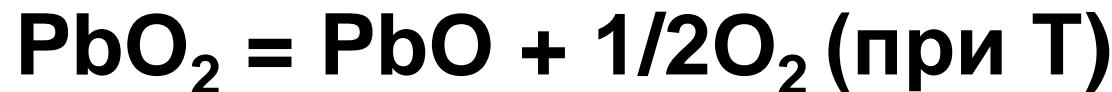


Пирамидальное строение, донор
эл. пары

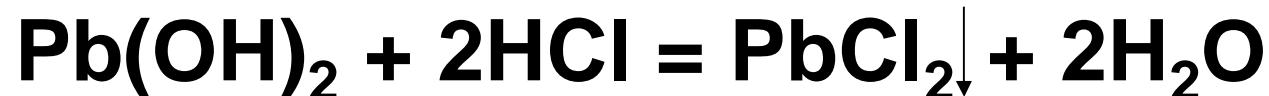
$[\text{PtCl}_3(\text{SnCl}_3)]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ и другие₅

Соединения Pb²⁺

PbO – желтый и красный



Соединения Pb²⁺

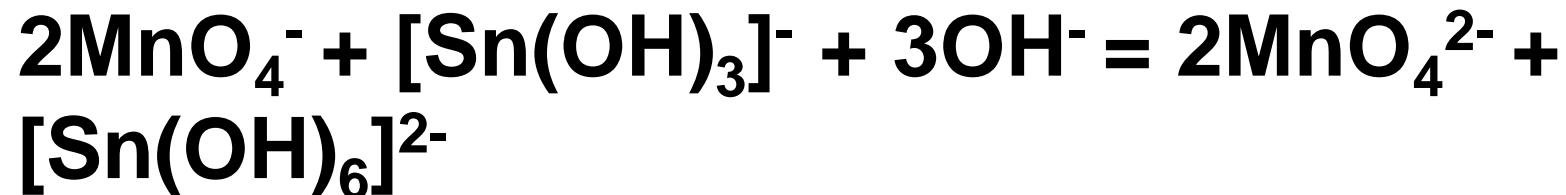
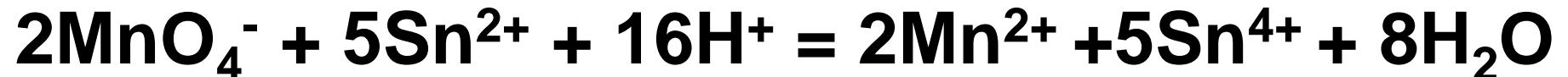


Pb(NO₃)₂, Pb(OAc)₂ свинцовый сахар – растворимы в воде

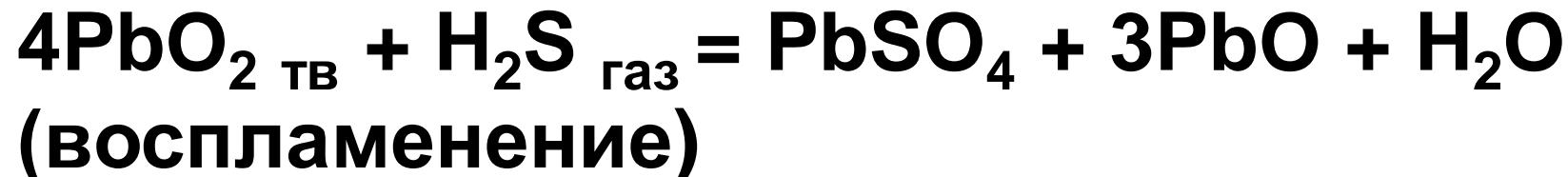
Не растворимые в воде соли PbX₂
(X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, 1/2SO₄²⁻, 1/2S²⁻, 1/2CO₃²⁻)

Примеры Ox-Red

Sn²⁺ - удобный мягкий восстановитель



PbO₂ сильный окислитель, особенно в кислой среде



Сульфиды и тиосоли

**GeS, SnS, PbS – не обладают кислотными
св-вами и не реагируют с Na₂S**

НО!!! Э^{II}S + Na₂S₂ = Na₂Э^{IV}S₃ (Э = Ge,Sn)

GeS₂, SnS₂ – обладают кислотными свойствами

SnS₂ + Na₂S = Na₂SnS₃ тиостаннат

Na₂SnS₃ + 2HCl = SnS₂↓ + H₂S + 2NaCl

PbS₂ - дисульфид Pb^{II}(S₂)

Побочная подгруппа IV группы периодической системы

Содержание в земной коре и минералы

- **Ti** – 9 место, TiO_2 (рутин), FeTiO_3 (ильменит), CaTiO_3 (перовскит)
- **Zr** – 21 место, рассеян и редкий, ZrO_2 (бадделеит), ZrSiO_4 (циркон)
- **Hf** – 52 место, нет собственных минералов, 2% в минералах Zr

Свойства Zr и Hf очень похожи.

Открытие элементов

- **Ti** – 1791 г., англ. Грегор, 1795 г., нем. Клапрот. Титаны – в гр. Мифологии дети богини Земли Геи и бога неба Зевса
- **Zr** – 1789г. нем. Клапрот из полудрагоценного камня циркон, золотистый (персидский)
- **Hf** – 1922 г. В Копенгагене Костерн и Хевеши, лат. «*Hafnia*» - название столицы Дании.

Простые вещества

	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C	D, г/см ³
Ti	1800	3330	4,5
Zr	1857	4340	6,5
Hf	2227	4620	13,1

Получение сложное,

проблема разделения Zr и Hf



Сплавы, покрытия, конструкционные материалы

Свойства простых веществ

$M + H_2 = MH_2$ (при выс. Т)
- устойчивы

$M + C = MC$ (при выс. Т)

Сплав HfC-4TiC самое тугоплавкое в-во
(т. пл. 3990 °C)

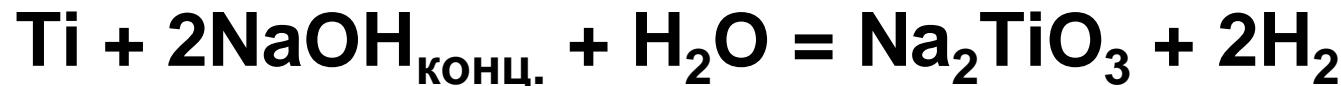
$2Ti + N_2 = 2TiN$ (800 °C)



Свойства простых веществ



($\Gamma = \text{F}(150^\circ\text{C}), \text{Cl}(300^\circ\text{C}), \text{Br}(360^\circ\text{C}), \text{J}(550^\circ\text{C})$)



β -титановые кислоты, не растворимы в кислотах и щелочах

Свойства простых веществ (Zr и Hf)

(комплексообразование)



Оксиды M^{4+}

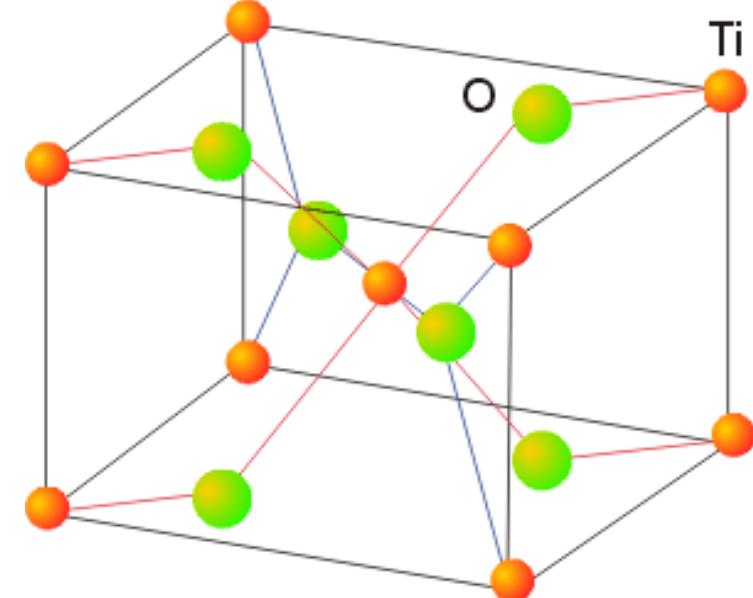
MO_2 – бесцветные, тугоплавкие, не растворимые в воде, хим. инертные

TiO_2 – титановые белила

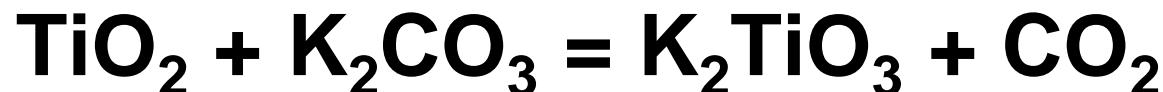
ZrO_2 - имитатор бриллиантов (фианит)

TiO_2 - рутил (красноватый),

анатаз и брукит



«Кислоты» и «соли» M^{4+}



Титанаты, цирконаты, гафнаты:

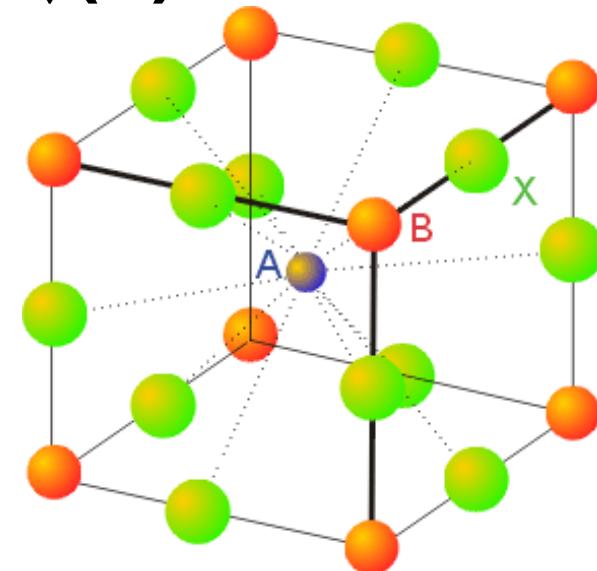


Титанаты полностью гидролизуются:



$\alpha \rightarrow \beta$ (при стоянии, при Т)

α -форма растворима в
кислотах и
в щелочах



Поведение в водных р-рах M^{4+}



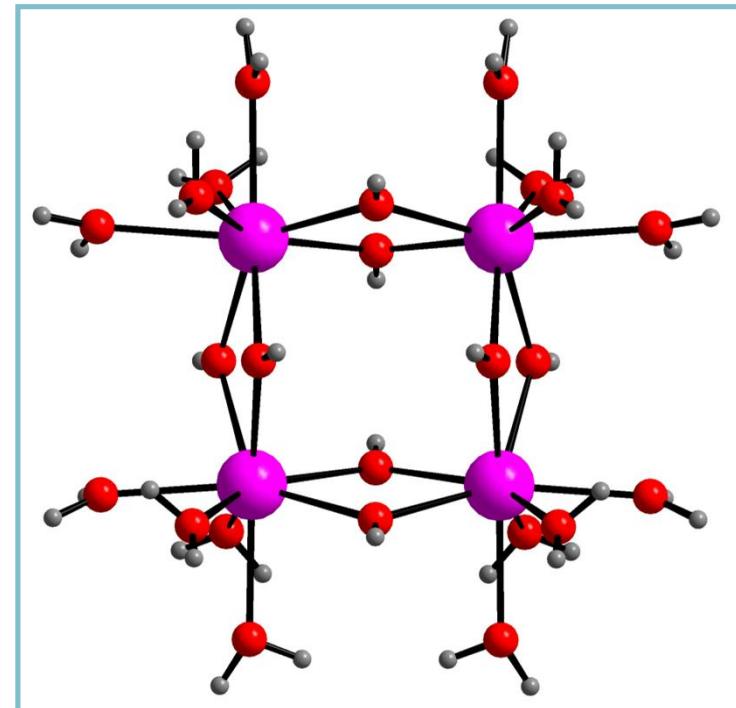
Соли титанила (TiO^{2+}).



содержат



кристаллах и в растворе



Пероксосоединения

Получаются при действии H_2O_2

Ti^{4+} : $\text{pH} < 2$ $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (**оранжевый**)

и $[\text{Ti}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ (**б/цв**)

$\text{pH} > 7$: $[\text{Ti}(\text{O}_2)_4]^{4-}$ (**красный**)

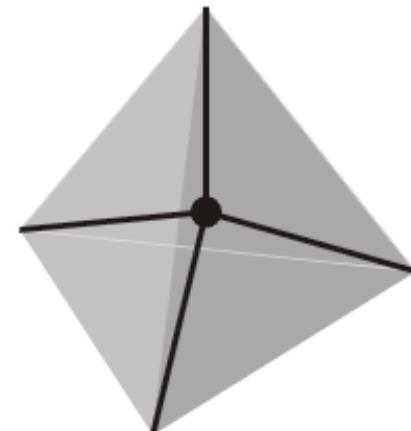
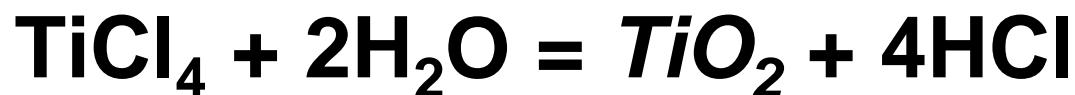
$\text{K}_4[\text{M}(\text{O}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) - б/цв, сильные окислители

Галогениды



– молекулярные структуры (кроме фторидов), поэтому легко летучи

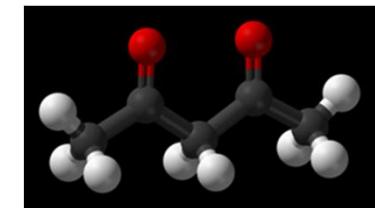
$TiCl_4$ образует устойчивые аэрозоли



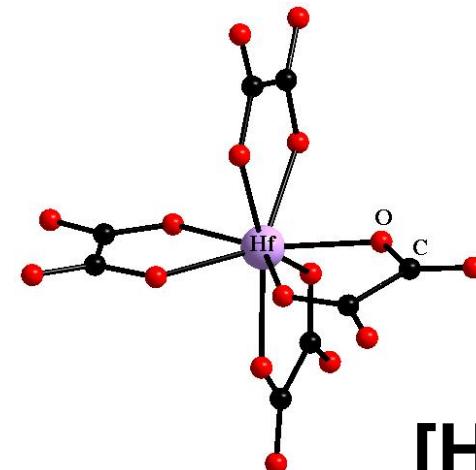
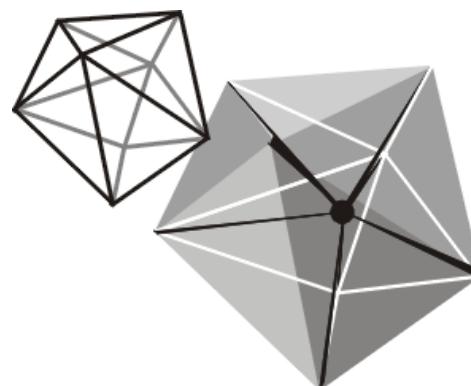
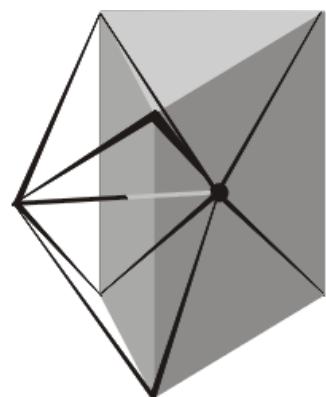
Комплексы

Фторидные комплексы: $[MF_6]^{2-}$

$[MF_7]^{3-}$, $[MF_8]^{4-}$ для Zr и Hf



$[M(\text{acac})_4]$ – летучие соединения (МО CVD)



$[Hf(ox)_4]^{4-}$

III группа периодической системы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	
	G	R	U	P	P	Y	E	M
1	H 1 1,008							(H)
2	Li 3 6,94	Be 4 9,01	5 10,81	B 6 12,01	C 7 14,01	N 8 16,0	O 9 19,0	F
3	Na 11 22,99	Mg 12 24,3	13 26,99	Al 14 26,99	Si 15 30,91	P 16 32,06	S 17 35,45	Cl
4	K 19 39,10	Ca 20 40,1	Sc 21 44,96	Ti 22 47,9	V 23 50,9	Cr 24 52,0	Mn 25 54,94	F
	Cu 29 63,55	Zn 30 65,4	Ga 31 69,	Ge 32 72,59	As 33 74,92	Se 34 78,96	Br 35 79,9	
5	Rb 37 85,47	Sr 38 81,6	Y 39 88,9	Zr 40 91,2	Nb 41 92,9	Mo 42 95,94	Tc 43 (99)	R
	Ag 47 107,9	Cd 48 112,4	In 49 114,8	Sn 50 118,7	Sb 51 121,75	Te 52 127,6	I 53 126,9	
6	Ce 55 132,9	Ba 56 131,3	L _{an} 57 138,9	Hf 72 178,5	Ta 73 180,9	W 74 183,8	Re 75 186,2	O
	Au 79 196,9	Hg 80 200,6	Tl 81 204,4	Pb 82 207,2	Bi 83 208,9	Po 84 (210)	At 85 (210)	
7	Fr 87	Rn 88	** Ar 89	P-F 104	Nh 105	Sn 106	Rn 107	Lu

B, Al, Ga, In, Tl (ns^2np^1)

	$r_{\text{ат.}}, \text{\AA}$	$r, \text{\AA}^{3+}$ (КЧ=6)	χ_{Π}	Степени окисления
B	0,83		2,04	0,+3
Al	1,43	0,54	1,61	0, (+1), +3
Ga	1,39	0,62	1,81	0, (+1), +3
In	1,63	0,94	1,78	0, (+1), +3
Tl	1,70	1,03	2,04	0, +1, (+3)

Распространенность в земной коре и минералы

В – 28 место, $9 \cdot 10^{-4}$ мас.%

H_3BO_3 (сассолит), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура),
борофосфаты

Al – 3 место, 8,3 мас.%

$x\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot y\text{AlO}(\text{OH})$ (бокситы) – основной
источник Al,

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит),

$\text{Na}_3\text{K}[\text{AlSiO}_4]$ (алюмосиликаты)

Na_3AlF_6 (криолит) —————→



Распространенность в земной коре и минералы

**Ga – редкий и рассеянный, $4,6 \cdot 10^{-4}$ мас.%,
примерно 60-70 место, CuGaS_2 (галлит),
сопутствует Al в бокситах**

**In – редкий и рассеянный, $2 \cdot 10^{-6}$ мас.%,
примерно 70-75 место, примесь к
сульфидным рудам**

**Tl – редкий и рассеянный, $8 \cdot 10^{-7}$ мас.%, ,
примерно 75-80 место, примесь к
сульфидным рудам, сопутствует K в
алюмосиликатах**

Открытие элементов

- **B** – 1808 г., фр. Гей-Люссак и Тенар.



- **Al** – 1825 г., дат. Эрстед,



от лат. Alumen или Alumin - квасцы

- **Ga** - предсказан Менделеевым в 1871 г., открыт фр. Лекок де Буабодран в 1875 г., в честь Франции, лат. Gallia.

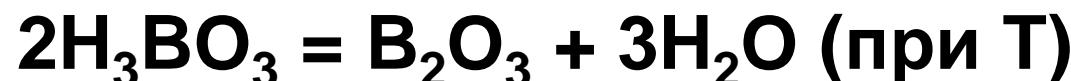
- **In** – 1863 г., нем. Рейх и Рихтез, от синей краски индиго (две синие линии в спектре полимет. руд)

- **Tl** – 1861 г., анг. Крукс, от гр. «таллос» - молодая зеленая ветвь (зеленая линия в спектре отходов производства серной к-ты)

Бор

Коричневый, полупроводник, аномально высокая $T_{\text{пл.}} = 2075^{\circ}\text{C}$

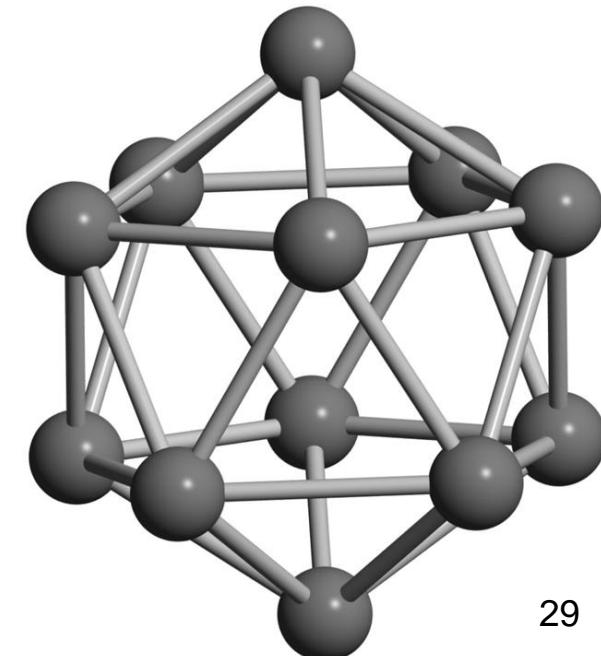
Получение:



Икосаэдр



БОР ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТЕН

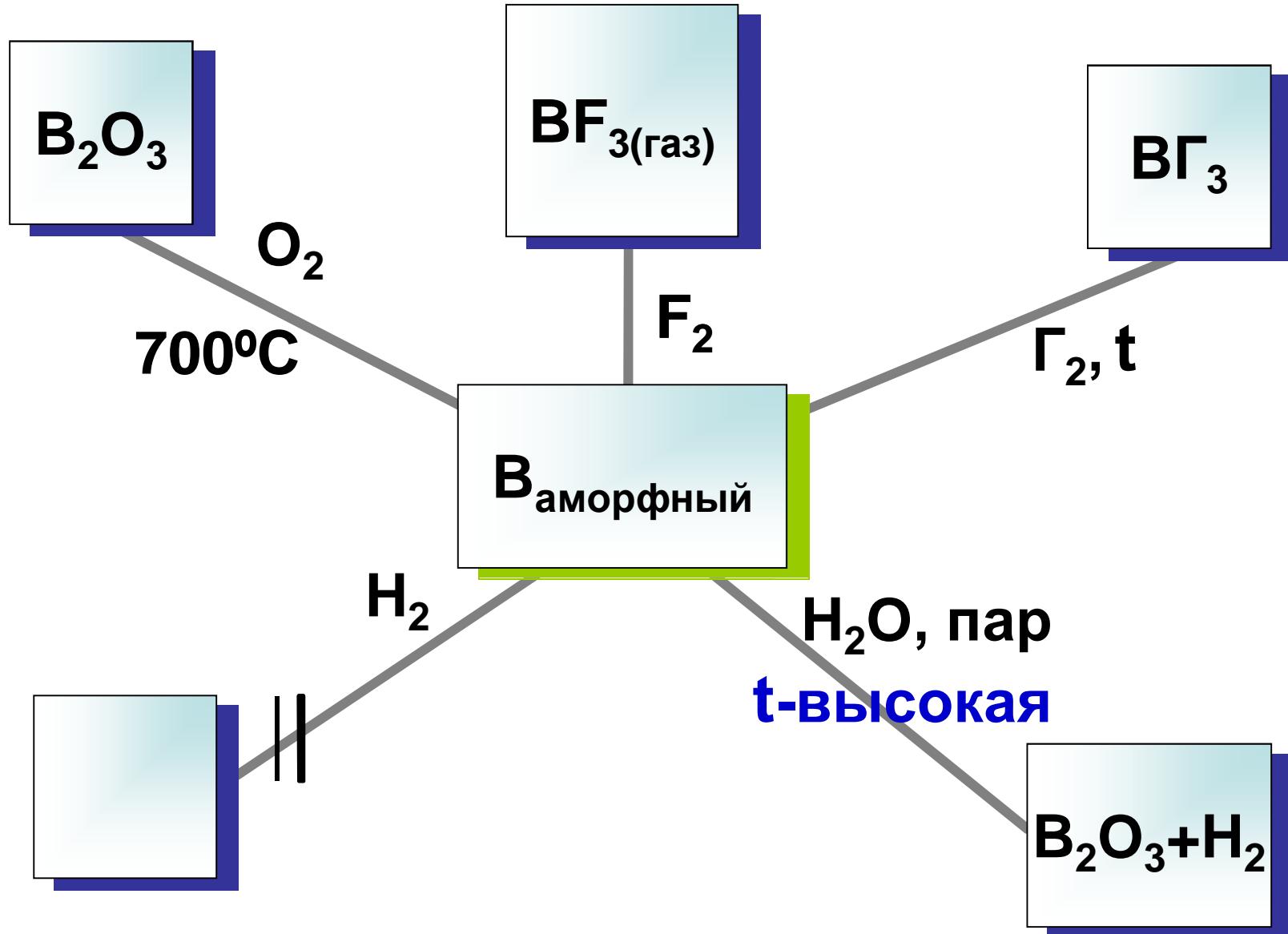


Бор



Кинетические затруднения, нет реакции с водой ниже 100°C

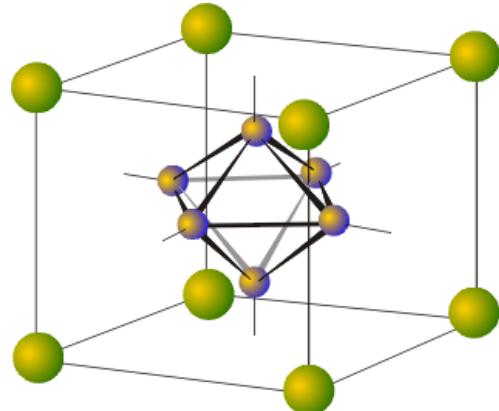




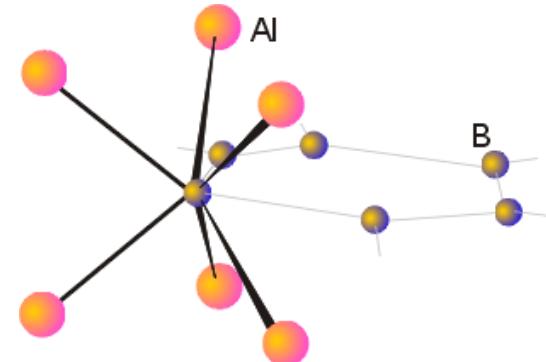
Бориды металлов

$xB + yMg = Mg_yB_x$ (бориды)
 (B_2O_3)

Mg_yB_x (бориды) + HCl \rightarrow B_nH_m (бораны) + H_2
+ $MgCl_2$

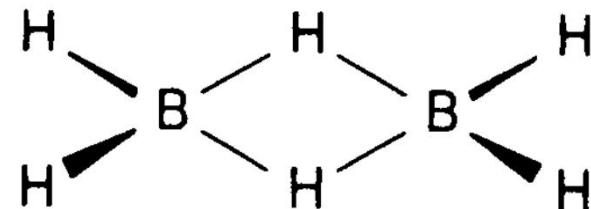


CaB_6



AlB_2

Диборан B_2H_6



Электронодефицитное молекулярное соединение.
3-х центровые – 2ē связи.

B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов,
а связей 8!)



Бораны

1) **Бориды** магния + HCl \rightarrow $B_nH_m + H_2 + MgCl_2$

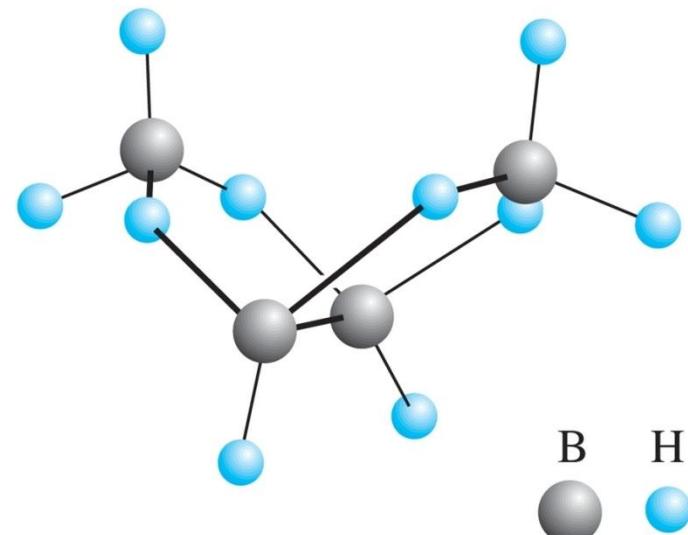
2) Контролируемый пиролиз B_2H_6 дает высшие бораны

B_nH_{n+4} и B_nH_{n+6}

$n=2, 4$ – газы

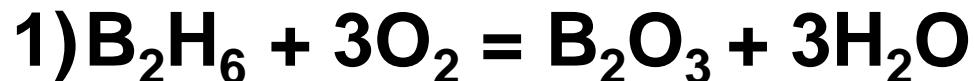
$n=5$ – жидкое

$n=10, 12$ – твердые



Пример B_4H_{10} – тетраборан(10)

Химические свойства диборана (похожи на свойства силана)



$\Delta_r\text{H} = -2000$ кДж/моль (ракетное топливо)



III группа периодической системы

Побочная п/гр. III гр.

Sc - элемент был предсказан Д.И.Менделевым (как эка-бор) и открыт в 1879 году шведским химиком Ларсом Нильсоном. Назван в честь Скандинавии.

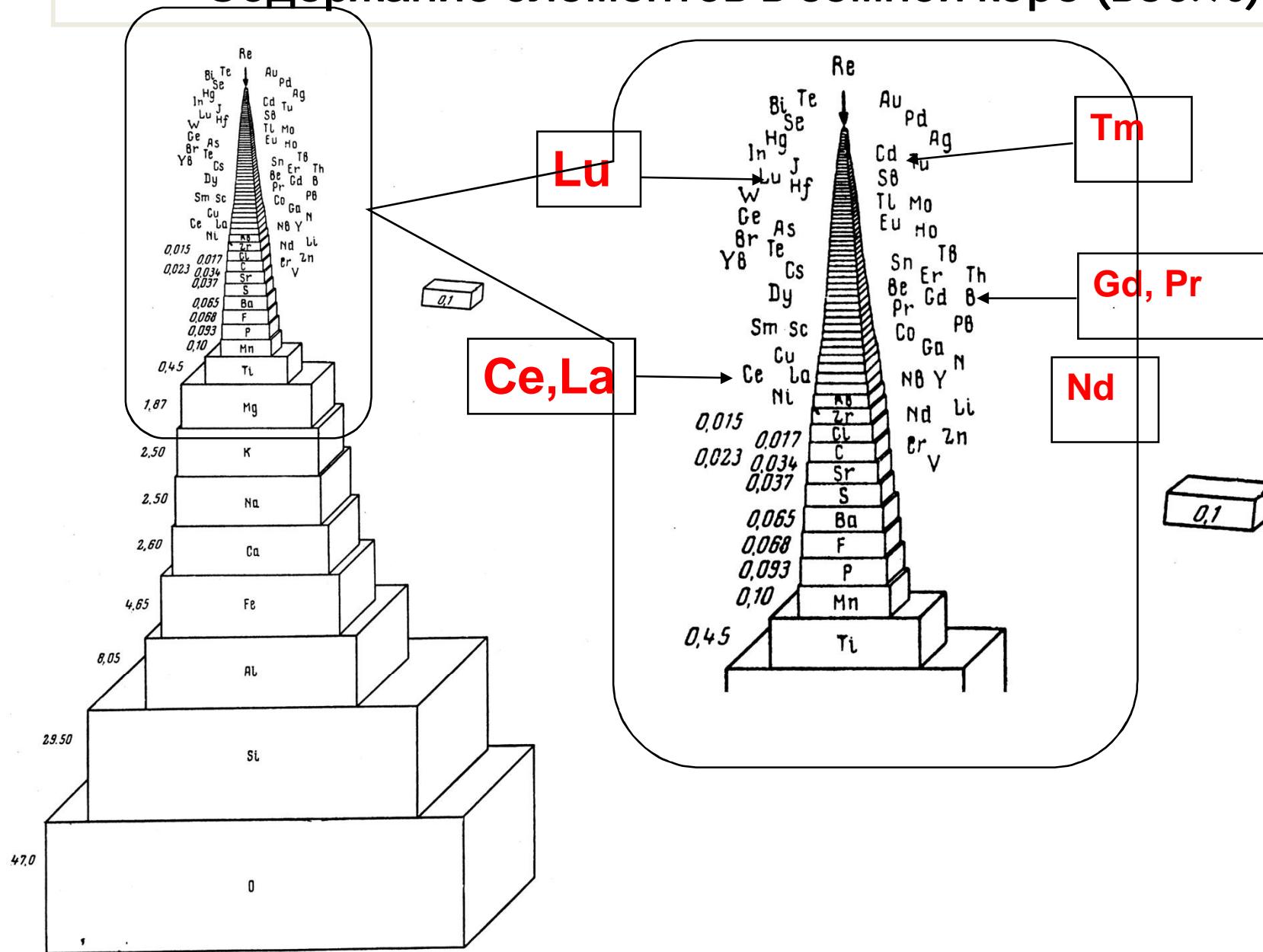
Редкоземельные элементы (РЗЭ) – **Y**, **La** и 14 лантаноидов (**4f элементы**)

Лантаноиды – подобные La

Ac и 14 актиноидов (**5f элементы**) – радиоактивны.

Актиноиды – подобные Ac

Содержание элементов в земной коре (вес.%)



Распространенность РЗЭ

Pm – радиоактивен $^{145}\text{Pm}_{61}$ $T_{1/2}=26$ лет

Самый редкий из стабильных - тулий Tm
(как иод), более распространен, чем As, Cd, Hg и Se

Самые распространенные La, Ce, Y - сравнимы с Cu, Pb.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Распространенность РЗЭ

Название «редкоземельные» дано в связи с тем, что они, во-первых, сравнительно редко встречаются в земной коре (содержание $(1,6-1,7) \times 10^{-2}\%$ по массе) и, во-вторых, образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды (такие оксиды в начале XIX века и ранее назывались «землями»).

Основные минералы:

**монацит - $(Y, La, Ln, Th)PO_4$ – черный
монацитовый песок**

бастензит - $(Y, La, Ln)(CO_3)F$

МОНАЦИТ



Основной промышленный тип месторождений – прибрежно-морские и речные россыпи. Главный рудный минерал тория и важный источник получения цериевых редких земель. Главный поставщик монацитового песка – Индия, где прибрежные россыпи тянутся на сотни километров вдоль юго-западного побережья. Кроме того, месторождения монацита разрабатываются на побережьях Бразилии и Флориды (США), Австралии и Шри-Ланки. На Украине монацит добывают из титано-циркониевых россыпей. Монацит содержит более 50% оксидов редкоземельных элементов, 5—10% ThO_2 , иногда до 1% U_3O_8 . Цвет красновато-бурый, блеск смоляной, хрупок.

Sc и РЗЭ

	M^{3+}	$R, M^{3+}(\text{\AA})$ (к.ч. 6)	$E^0(M^{3+}/M)$, В
Sc	[Ar]	0,89	-2,08
Y	[Kr]	1,04	-2,37
La	[Xe]	1,18	-2,38
Ce	[Xe]4f ¹	1,15	-2,34
Lu	[Xe]4f ¹⁴	1,00	-2,30

1) Активные металлы



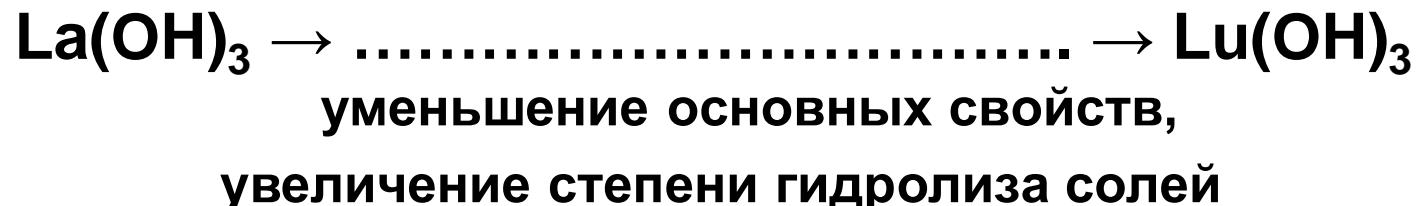
2) Плавное уменьшение R (на 15%) в ряду
лантоидов - лантоидное сжатие

3) Основная степень окисления 3+

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

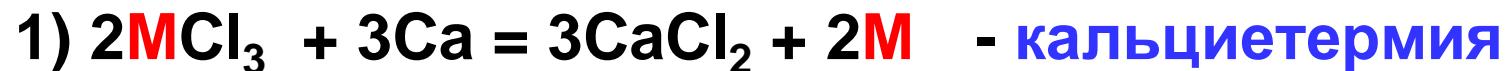
Лантаноидное сжатие

У лантаноидов (как и у актиноидов) увеличение атомного номера приводит не к повышению, а к понижению размеров атомов и ионов. Причина этого явления, называемого лантаноидным сжатием, - неполное экранирование добавочными $4f$ -электронами уже имеющихся $4f$ -электронов. С ростом атомного номера РЗЭ увеличивается эффективный заряд ядра, действующий на каждый из f -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру.



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Получение и свойства

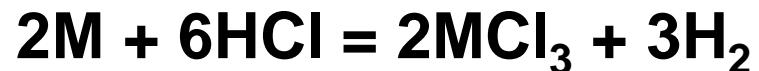


Электролиз расплава MF_3 или MCl_3

В водном р-ре нельзя, т.к. восстанавливается
ВОДА!

Серебристо-белые металлы, тугоплавкие,
реакционноспособные:

легко растворимы в разбавленных кислотах: HNO_3 ,
 H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH



Химические свойства

Ярко выражены **основные** свойства.

Иключение – **скандий** (в горячей, конц. щелочи):



При нагревании взаимодействуют
с O_2 (горят), H_2 , N_2 , Cl_2 , C , S , P



Основные соединения

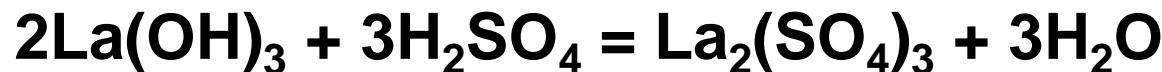
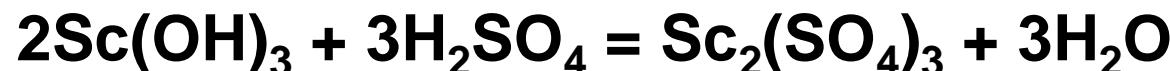
- Оксиды M_2O_3 – тугоплавкие, плохо растворимы в воде, растворимы в кислотах
Но: $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3$ (бурно)
Поглощают CO_2 и H_2O из воздуха $\rightarrow La_2(CO_3)_3, La(OH)_3$
- Гидроксиды $M(OH)_3$ – плохо растворимые основания средней силы
- Растворимые соли – галогениды, нитраты, ацетаты, перхлораты
- Плохо растворимые соли – карбонаты, фосфаты, оксалаты, а также фториды (маленький катион и маленький анион)

Изменение свойств

$\text{La(OH)}_3 \rightarrow \dots \rightarrow \text{Lu(OH)}_3$
уменьшение основных свойств,
увеличение степени гидролиза солей
(результат лантаноидного сжатия)

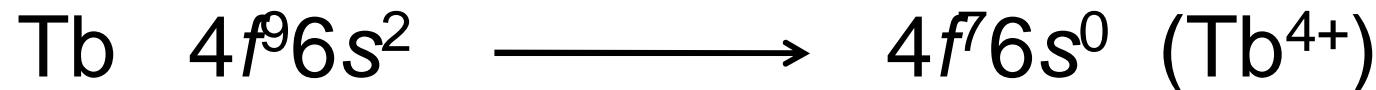
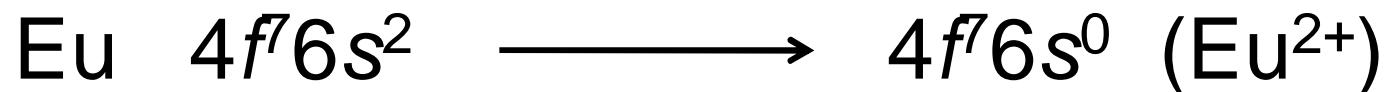
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{La}_2(\text{SO}_4)_3$
растворимость в ряду снижается

Примеры:



Другие степени окисления

Предполагается, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью f -оболочки обладают повышенной устойчивостью. Поэтому для большинства РЗЭ устойчива только степень окисления M^{3+} , для Ce и Tb устойчиво также состояние M^{4+} , а для Eu и Yb устойчиво также M^{2+} .



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe]

CeO₂, CeF₄

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹

PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400 °C); PrF₄

Но устойчивы сложные оксиды, Pr₅O₉, Pr₆O₁₁, Pr₇O₁₂.

Сильные окислители, Pr⁴⁺ окисляет воду



$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.2 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}) = 2.9 \text{ В}$$

Получение соединений Ce⁴⁺:



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Степени окисления +2



Как $\text{Ba}^{2+}!!!$

Сильные восстановители:



Получение:



Комплексы лантаноидов

- Аквакомплексы $[M(H_2O)_9]^{3+}$ лабильны (замещение лигандов за $10^{-7} - 10^{-9}$ с)
- Предпочитают координацию по кислороду
- Высокие координационные числа и многообразие координационных полиэдров

Маленький Sc^{3+} : $[Sc(acac)_3]$, КЧ = 6

Средний Y^{3+} : $[Y(acac)_3(H_2O)]$, КЧ = 7

Большой La^{3+} : $[La(acac)_3(H_2O)_2]$, КЧ = 8

Окраска соединений Ln^{3+}

Окраска обусловлена электронными f-f переходами.
В спектрах несколько очень узких линий.

Бесцветные $\text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ - нет f электронов

Gd^{3+} ($4f^7$) и Lu^{3+} ($4f^{14}$) – бесцветные

Ce^{3+} ($4f^1$) и Yb^{3+} ($4f^1$) - бесцветные

Примеры окрасок:

Pr^{3+} - зеленый; Tm^{3+} - бледно-зеленый

Nd^{3+} - красно-фиолетовый

Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} - желтый

Pm^{3+} , Er^{3+} - розовый

Eu^{3+} , Tb^{3+} - бледно-розовый

Применение РЗЭ

Сплав легких лантаноидов (сод. Ce) **мишметалл**,
производство сталей, кремни;

Сплавы **SmCo₆**, **SmFeCu** – постоянные магниты;

LaNi₅ – хранение водорода в аккумуляторах;

Y – в ядерных реакторах;

LnBa₂Cu₃O_{7-x} – сверпроводниках;

Смесь оксидов – **полярит** – абразив;

Оксиды тугоплавки – огнеупорная прозрачная
керамика

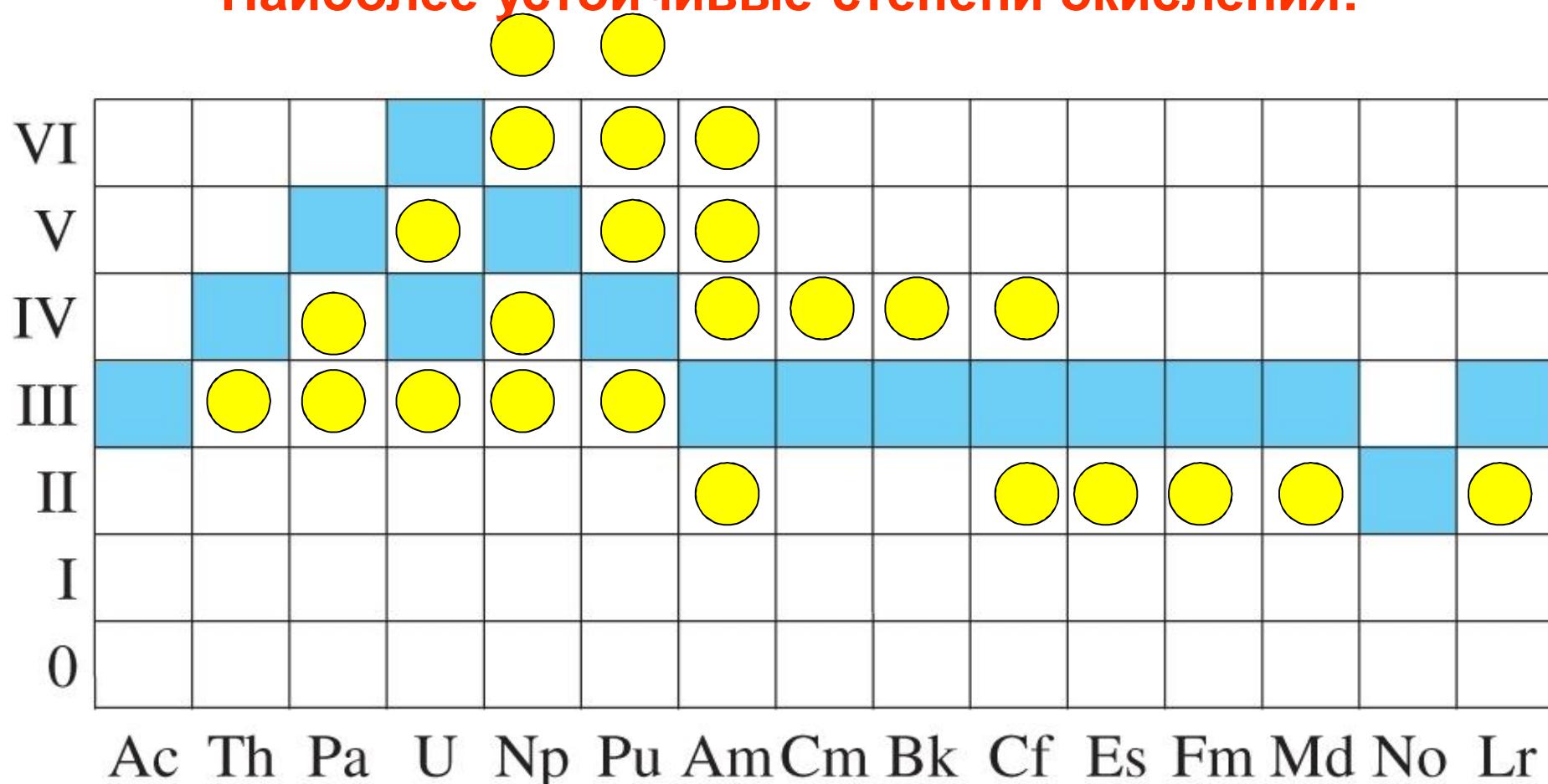
Актиноиды

Все радиоактивны

^{232}Th $t_{1/2} = 3,28 \cdot 10^{10}$ лет; ^{238}U $t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет;

^{251}Cf $t_{1/2} = 900$ лет; ^{259}No $t_{1/2} = 1,4$ ч; ^{260}Lr $t_{1/2} = 3$ мин

Наиболее устойчивые степени окисления:



Актиноиды

Актиноидное сжатие – уменьшение $R(M^{3+})$ от 1,26 Å для Ac до 1,02 Å для Lr

Металлический блеск, тугоплавкие,
реакционноспособные, в ряду напряжений левее H,
реагируют с O_2 , S, H_2 , N_2 , X_2

Порошки на воздухе
самовоспламеняются

$3U + 4O_2 = U_3O_8$ –
урановая смолка ($UO_2 \cdot 2UO_3$)

$Th + O_2 = ThO_2$



Ac, Th, Pa

Ac³⁺ - похож на La

²²⁷Ac $t_{1/2} = 22$ года

Ac₂O₃; Ac(OH)₃ – только основные св-ва

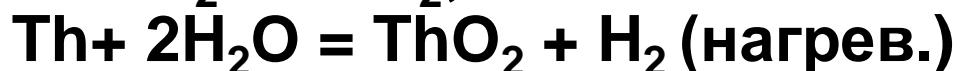
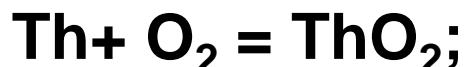


AcCl₃, Ac(NO₃)₃ - растворимы

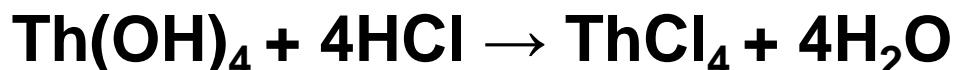
AcPO₄, Ac₂(CO₃)₃ - не растворимы

Th⁴⁺ - похож на Zr и Hf

В монаците. Содержание - как свинец.



Th(OH)₄ – только основные св-ва

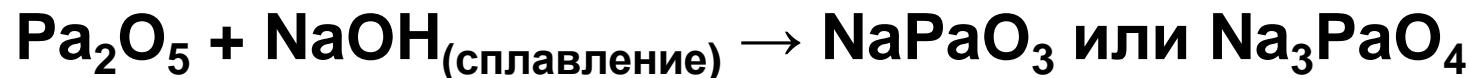
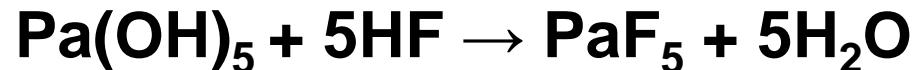


Ac, Th, Pa

Pa⁵⁺ - похож на Nb⁵⁺ и Ta⁵⁺

Продукт распада урана, получены десятки грамм.

Pa(OH)₅ – слабые амфотерные свойства



Атомная станция Фукусима-1

$^{235}\text{UO}_2$ – топливо



U

^{238}U – 99% $t_{1/2} = 4.5$ млрд. лет

^{235}U – 0,75% - наиболее важен
 $t_{1/2} = 0.7$ млн. лет



U^{4+} :

коричневый UO_2 , U(OH)_4 – слабое основание;



U^{6+} :

оранжевый UO_3 , UF_6 (возгоняется при 57°C)

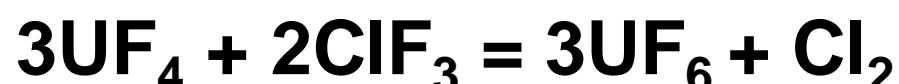
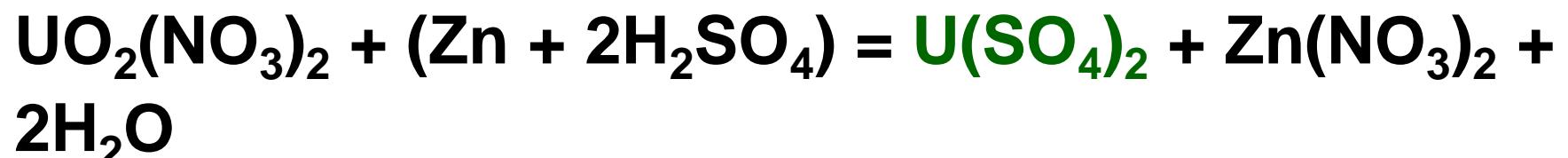


U

Урановая кислота- H_2UO_4 \equiv $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -основание
уринала

$2\text{H}_2\text{UO}_4 + 2\text{NaOH} \Rightarrow \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ ($\rightarrow \text{Na}_2\text{UO}_4$) –
уранаты

$\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 2\text{HX} \Rightarrow \text{UO}_2\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (X = NO_3 ,
 OAc , Cl)



Доля электроэнергии АЭС в разных странах

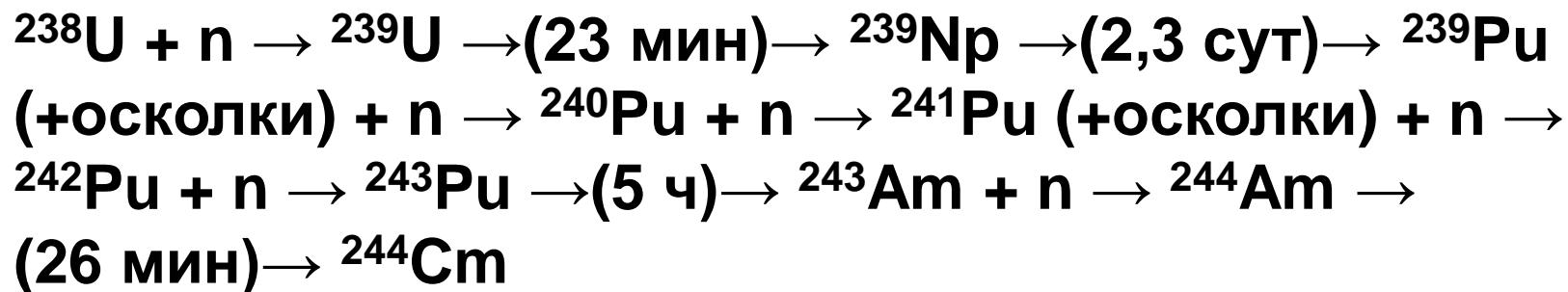
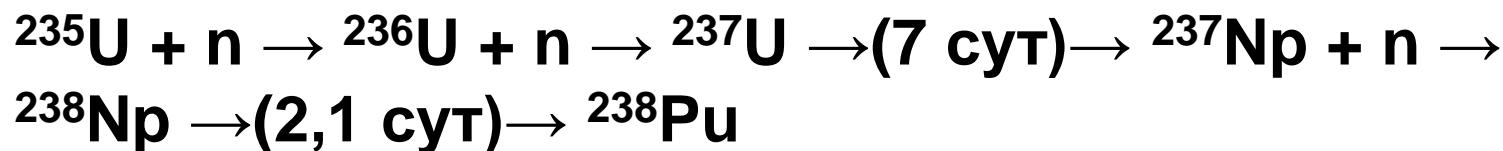
Страна	Мощность, МВт	Доля
	63 130	75%
	13 168	49%
	18 665	35%
	46 823	29%
	20 490	26%
	101 229	20%
	10 137	18%
	23 084	18%
	10 048	2%

Применение

1. Ядерное горючее – ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu
В перспективе – ^{233}U (из ^{232}Th)
2. Портативные источники энергии (космос, кардиостимуляторы (160 мг ^{239}Pu))
– ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm (кюрий)
3. Источники нейтронов – ^{241}Am ; ^{252}Cf
4. Ионизация – ^{241}Am в радиографии, дефектоскопии, детекторах дыма;
5. Медицина – ^{241}Am в диагностике щитовидной железы; ^{252}Cf – нейтронная терапия рака

Ядерные реакции

Образование трансурановых элементов в ядерном реакторе происходит по следующим схемам:



Время между стрелками обозначает период полураспада, «+n» обозначает поглощение нейтрона.

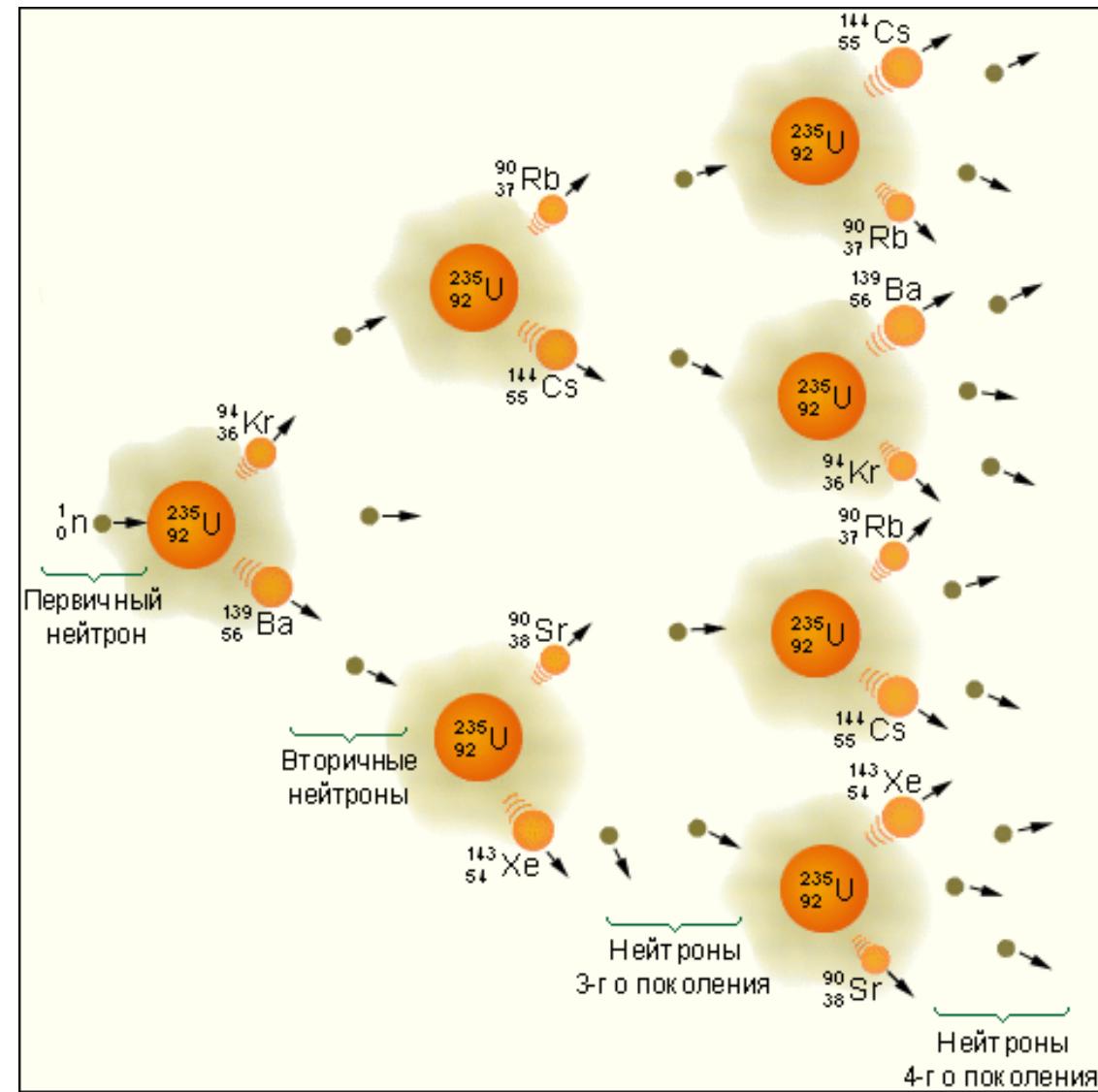
Цепная ядерная реакция

1 гр урана выделяет
энергию эквивален-
тную 18 т взрывчатки

Современный ТВЭЛ:

65 МВт·сут/кг

~ 1 кВт/кг



Разделение изотопов: газовое центрифугирование

центробежная сила разделит более легкие или тяжелые частицы на слои, где их и можно будет собрать.

Линейные скорости вращающихся роторов центрифугах - 600 м/с.

Типичный коэффициент сепарации — 1.01 — 1.1.

$^{235}\text{UF}_6$ M= 349
 $^{238}\text{UF}_6$ M= 352
Отличие – на 0,86 %



Схематическое устройство ядерного реактора

- 1 — управляющий стержень;**
- 2 — биологическая защита;**
- 3 — тепловая защита;**
- 4 — замедлитель;**
- 5 — ядерное топливо;**
- 6 — теплоноситель.**

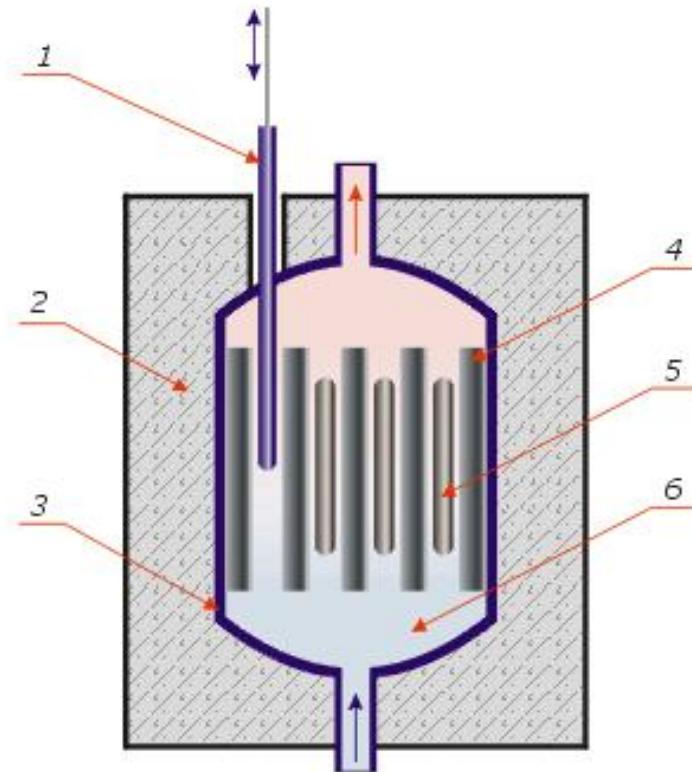
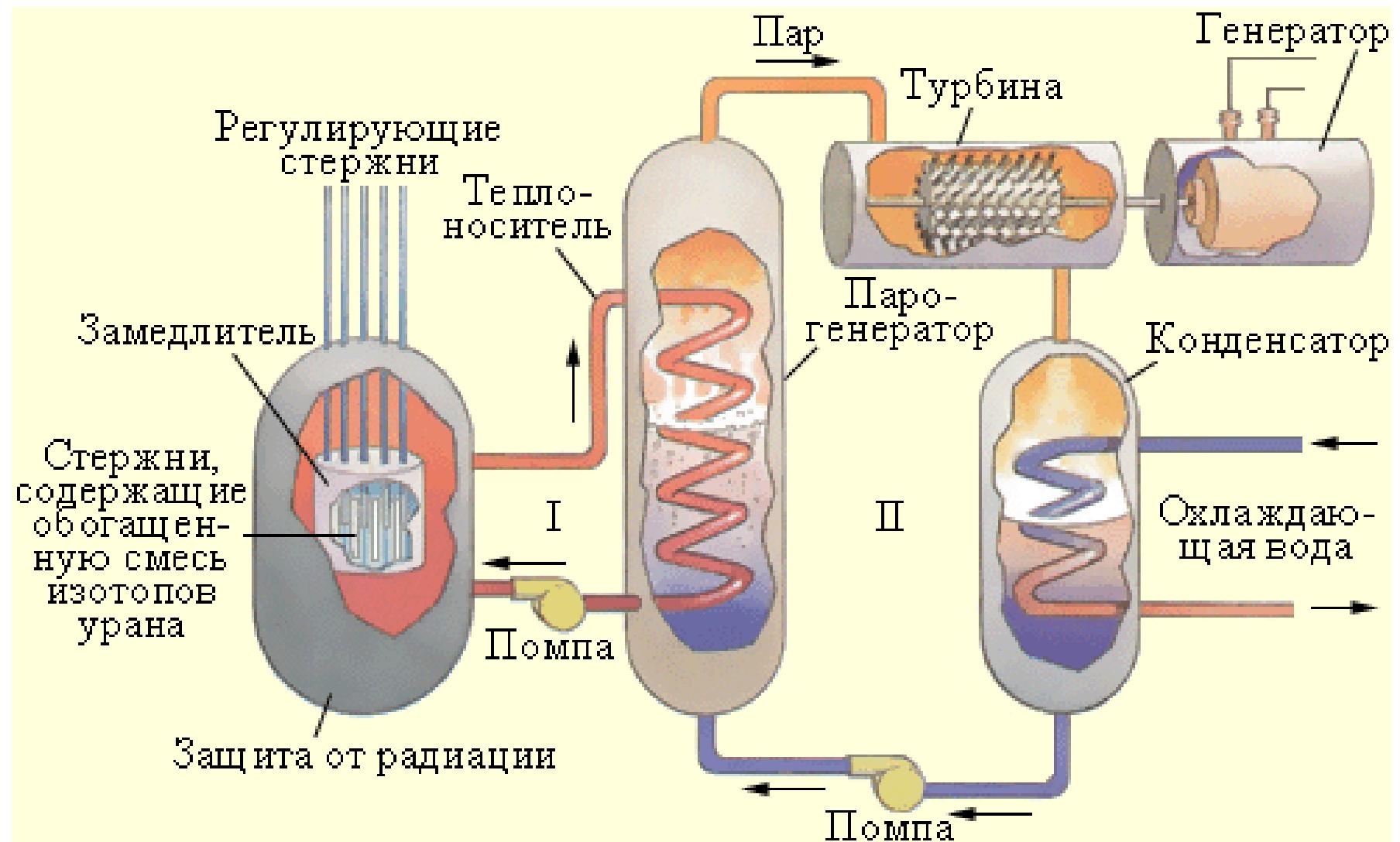


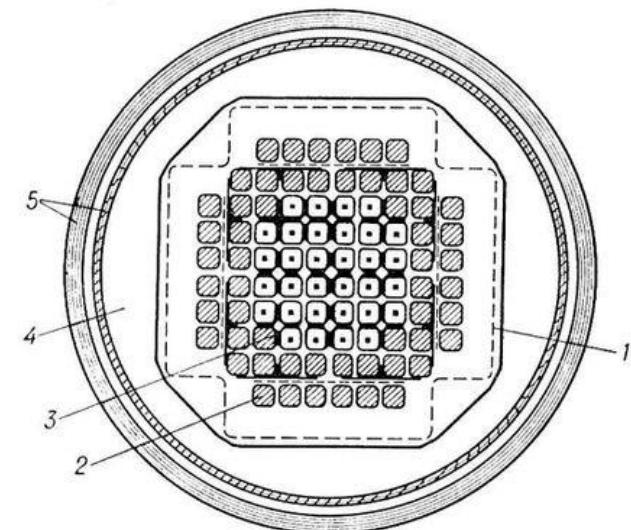
Схема ядерного реактора



ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент



- 1 — заглушка;
- 2 — таблетки диоксида урана;
- 3 — оболочка из циркония;
- 4 — пружина;
- 5 — втулка;
- 6 — наконечник.

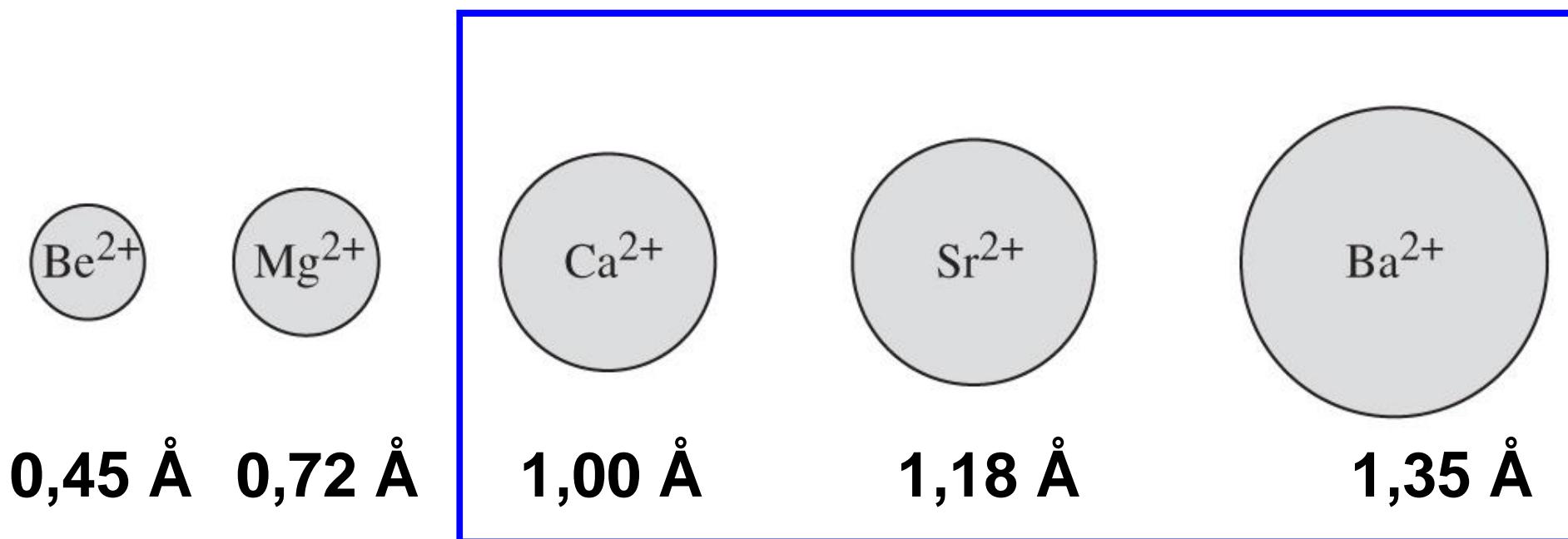


**Главная
подгруппа
II группы
периодической
системы**

Be, Mg, Ca, Sr, Ba (ns²)

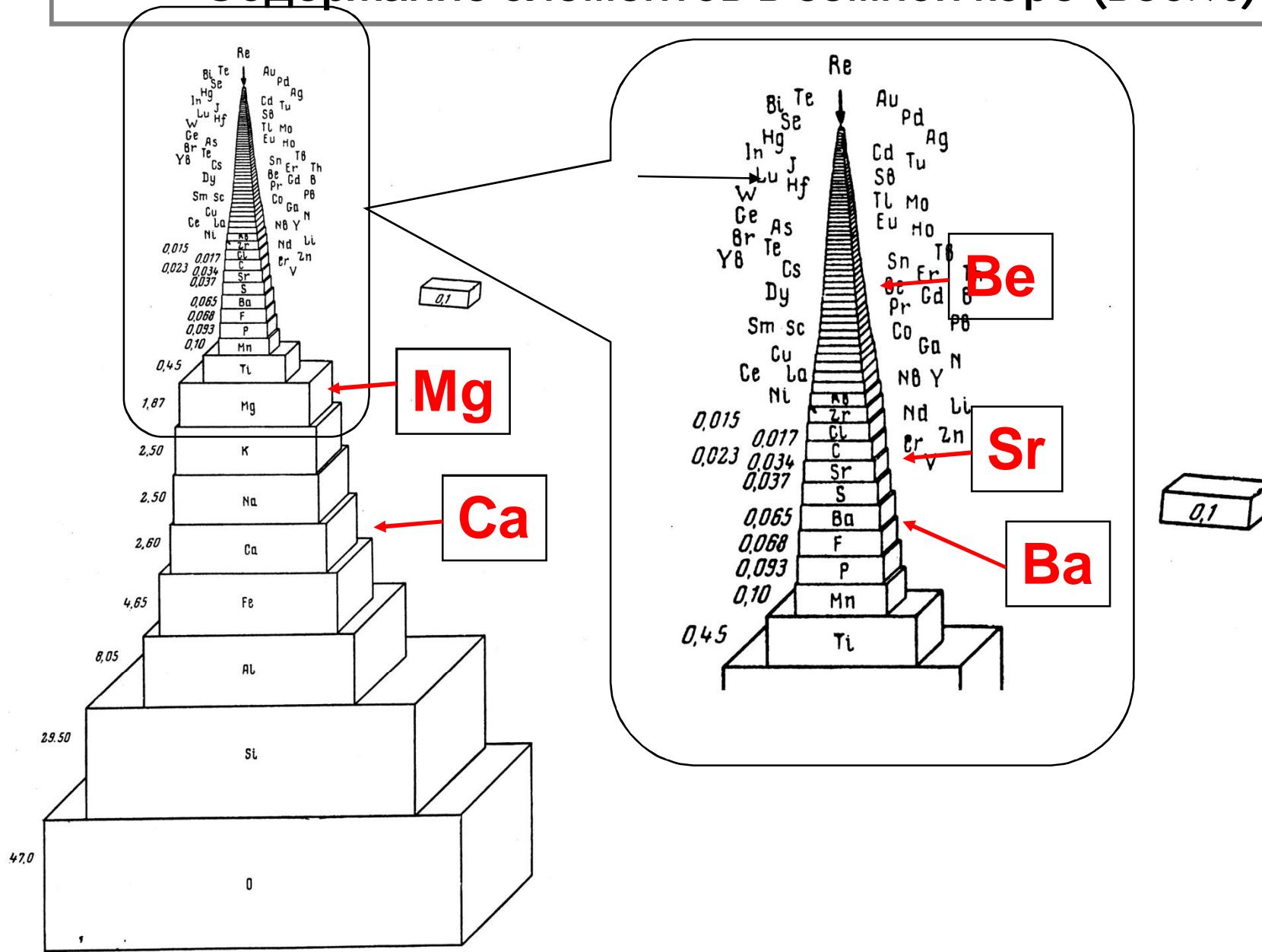
	r, Э ⁰ , Å	r, Э ²⁺ (КЧ=6) Å	Степени окисления
Be	1,12	0,45	0, +2
Mg	1,60	0,72	0, +2
Ca	1,97	1,00	0, +2
Sr	2,15	1,18	0, +2
Ba	2,22	1,35	0, +2

**Очень маленький радиус катионов
бериллия и магния
(резкое отличие химических свойств).**



Са, Sr, Ba – щелочно-земельные металлы.

Содержание элементов в земной коре (вес.%)



Распространенность и минералы

- **Be – 48 место;** $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{SiO}_2$
(берилл: изумруд, аквамарин и др.)
- **Mg – 8 место;** $2\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$
(карналлит), $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ (доломит)
- **Ca – 5 место;** CaCO_3 (кальцит), CaF_2
(флюорит). $\text{CaSO}_4\cdot2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binniewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. beryl.jpg

берилл



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binniewies, Jäckel, Wilner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. calcit.jpg

кальцит

Распространенность и минералы

- Sr – 15 место; SrCO_3 (стронцианит)
- Ba – 14 место; BaSO_4 (барит),
- BaCO_3 (витерит)



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Camham), erschienen bei Spektrum
Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. whiterit.jpg

- Ra – радиоактивен; в урановых рудах

Открытие элементов

- Be – 1798 г., фр. Воклен, от минерала берилл (1828г – металл)
- Mg – 1808г, анг. Дэви, от магнезия.
- Ca - 1808г, анг. Дэви, лат. calx –известь
- Sr - 1808г, анг. Дэви, от стронцианит
- Ba - 1808г, анг. Дэви, гр. «барис» тяжелый
- Ra – 1898 г., супруги Кюри, лат. «радиус» - луч

Получение

Be – электролиз расплава Ba[BeF₄]

или восстановление



Mg – электролиз расплава MgCl₂

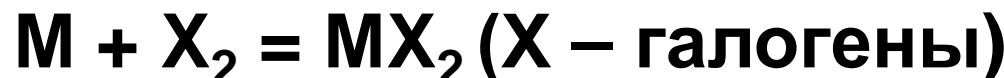
**Sr, Ba – электролиз расплава MCl₂ или
BaO**

Свойства простых веществ

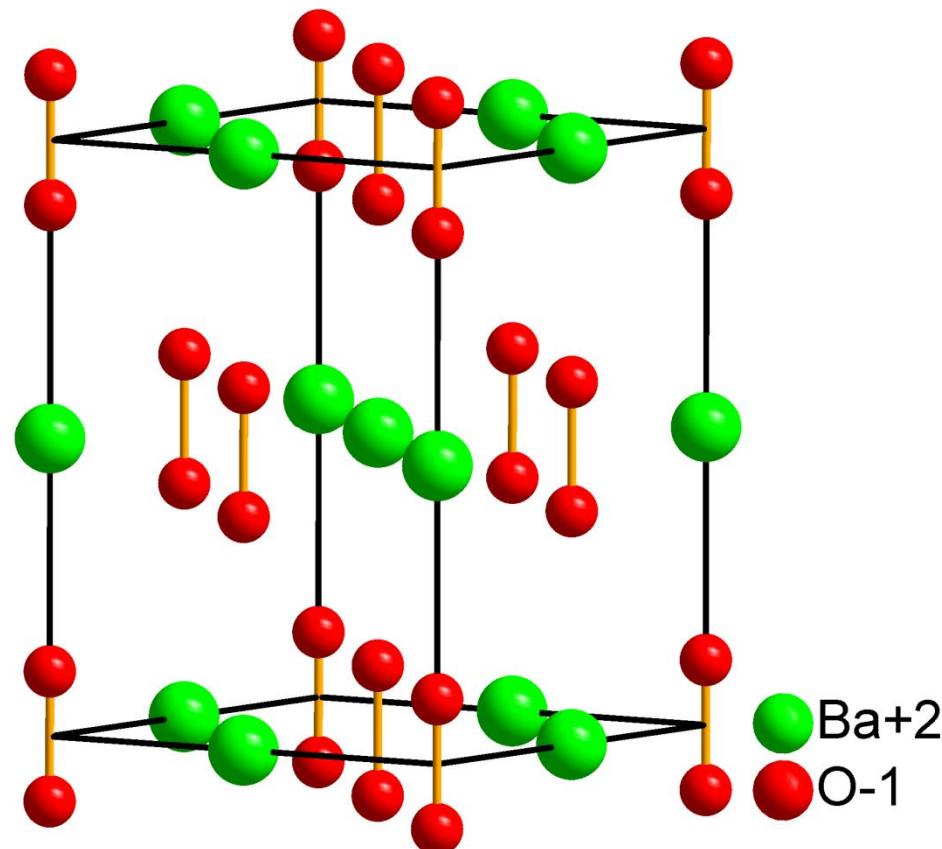


(Be – нет; Mg – при нагревании, Ca, Sr, Ba реагируют очень бурно)

Все металлы:



Строение BaO_2

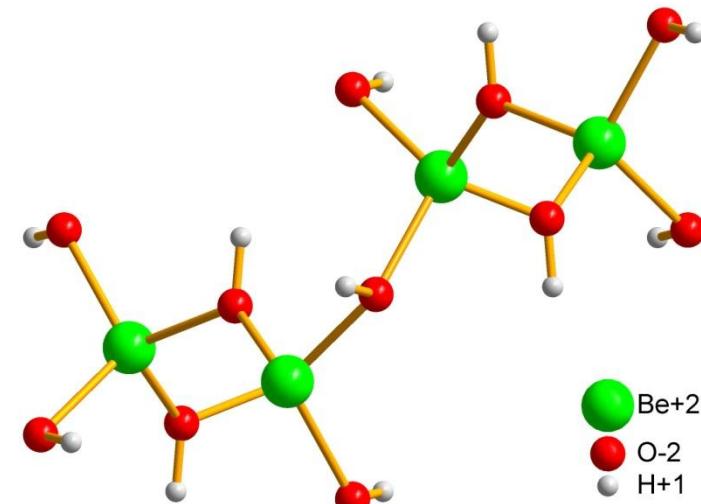
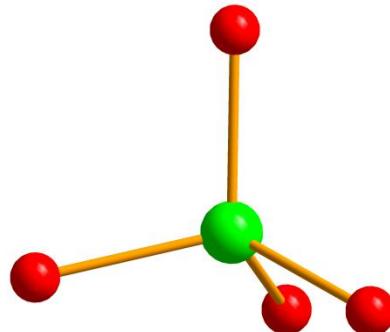


Связь O-O, Å:

O_2	1.18
CsO_2	1.19
H_2O_2	1.46
BaO_2	1.49

$M(OH)_2$

$Be(OH)_2$ – амфотерный, полимер с мостиками OH, подвержен старению



Гидриды

$M + H_2 = MH_2$ (при нагревании)

$Mg + H_2 = MgH_2$ (при повышенном давлении и нагревании)

$Be + H_2 =$ нет реакции

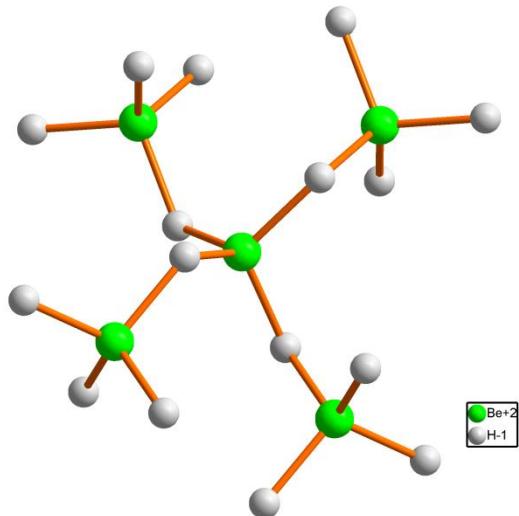
Другие общие способы получения:

$MCl_2 + 2LiH = 2LiCl + MH_2$ ($M = Be, Mg$)

$(C_2H_5)_2Mg = MgH_2 + 2C_2H_4$ (пиролиз)

Гидриды

BeH_2 и MgH_2 – ковалентные гидриды (полимеры с мостиками Н)



В ряду Be , Mg , Ca , Sr , Ba
устойчивость и степень
ионности возрастает.

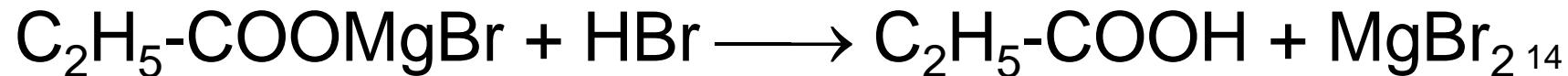
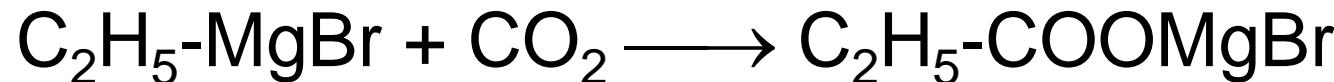
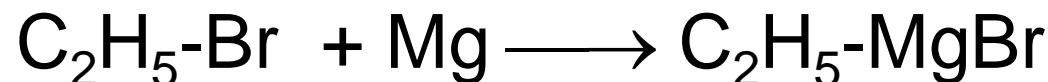
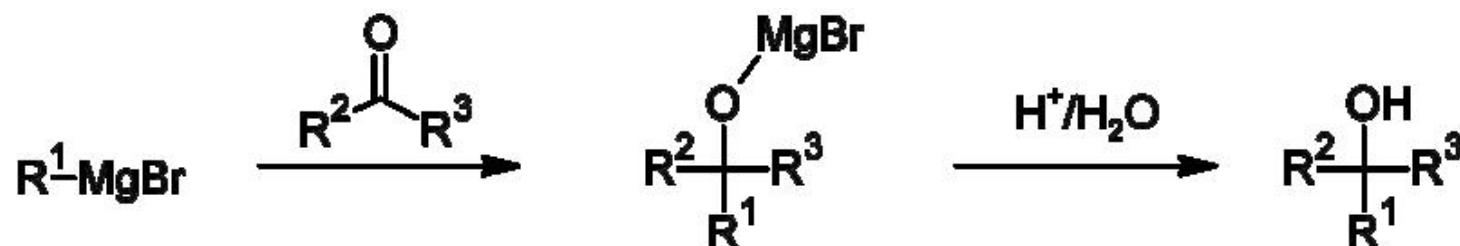
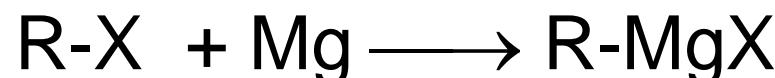
MH_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) – ионные гидриды



Сильные восстановители.

Mg: реагент Гриньяра R-MgX

Диэтиловый эфир, I₂

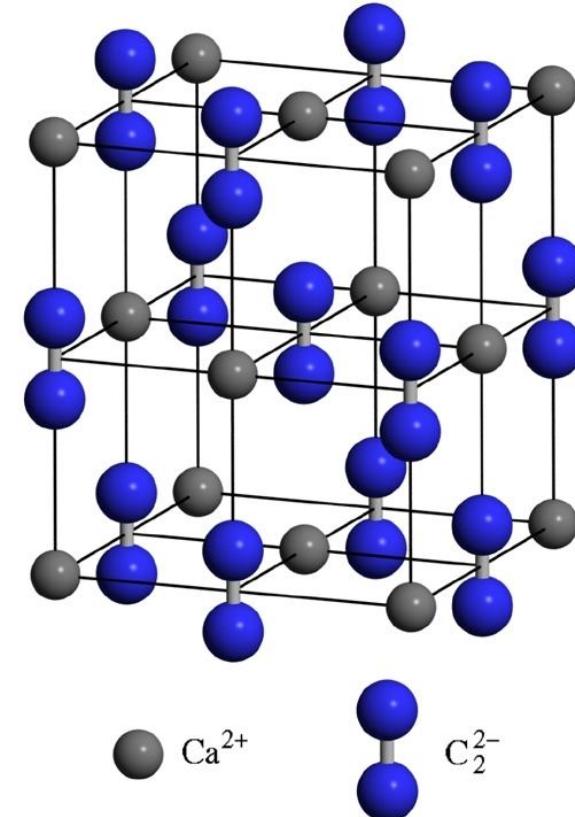


Соединения с углеродом

$M = Mg, Ca, Sr, Ba$ – ионные
ацетилениды MC_2



CaC_2 – наиболее важен



Другая стехиометрия:



Be_2C - ионный карбид, МЕТАНИД.

Соединения с N

M = Mg, Ca, Sr, Ba образуют M₃N₂ ионные нитриды

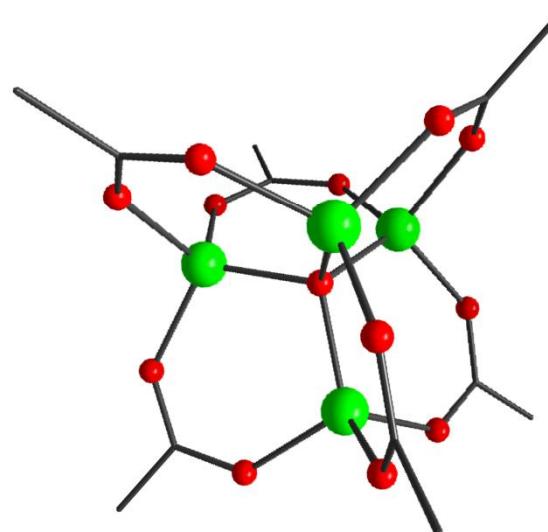
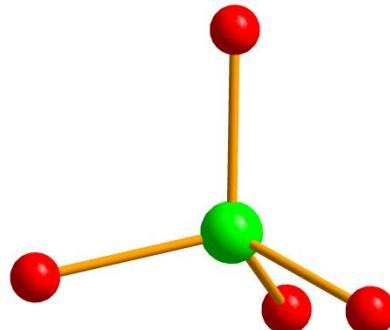


Be₃N₂ – ковалентное соединение, не гидролизуется при обычных условиях

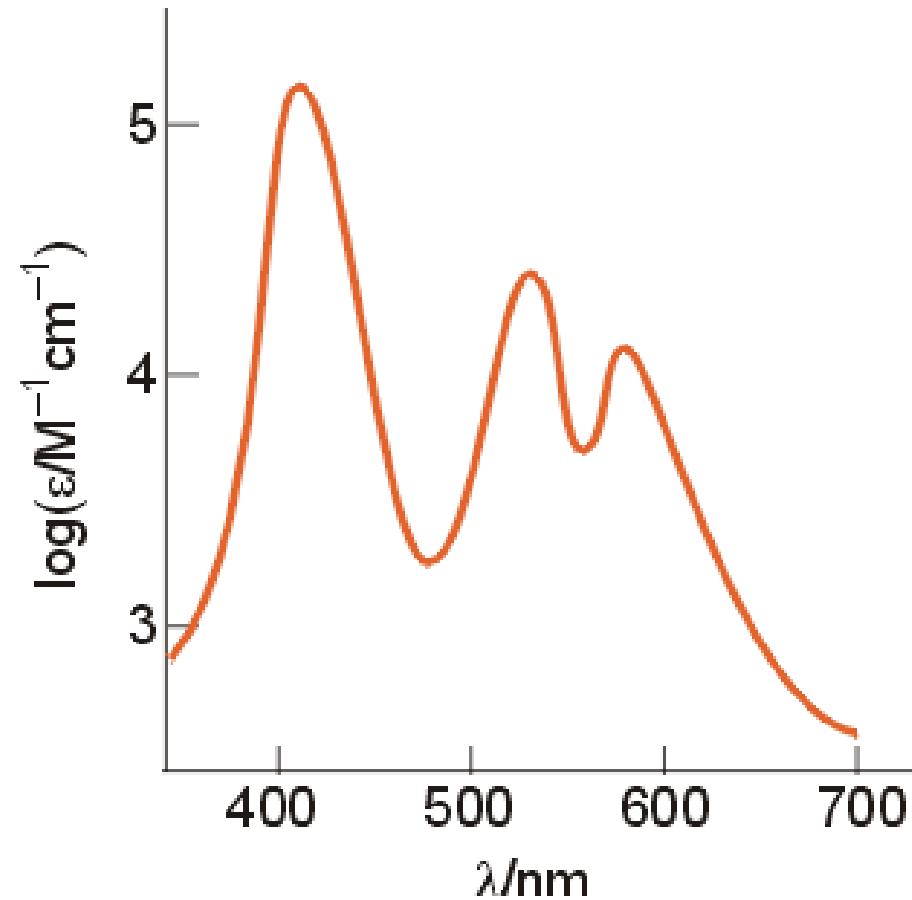
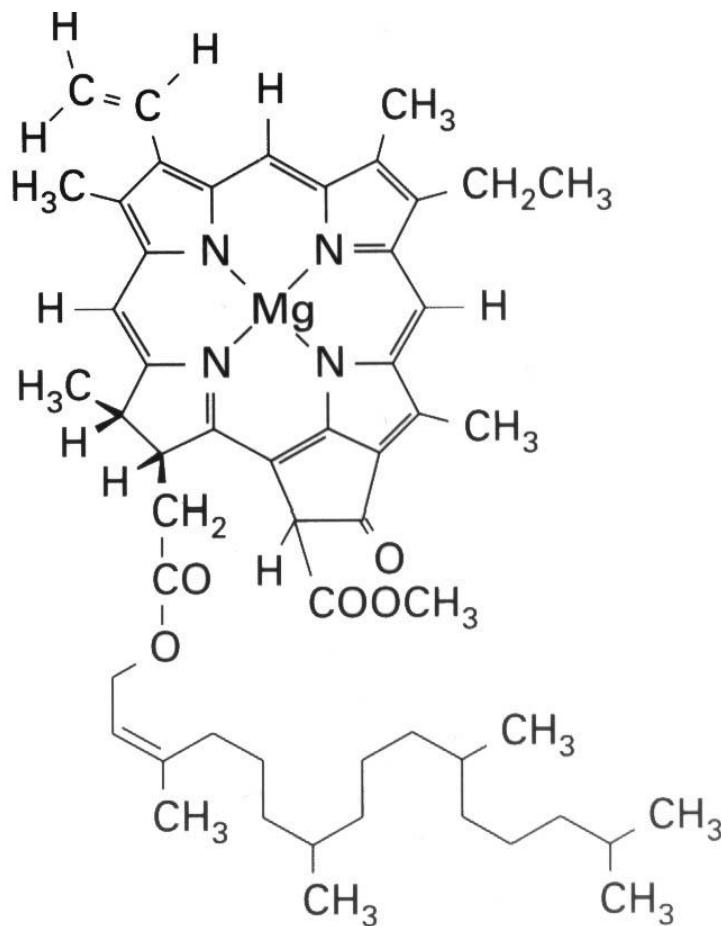
Комплексы

Be – очень хороший
комплексообразователь, особенно с

О-лигандами КЧ = 4 $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$



Фотосинтез (фотосистема II)



Побочная подгруппа

Zn, Cd, Hg

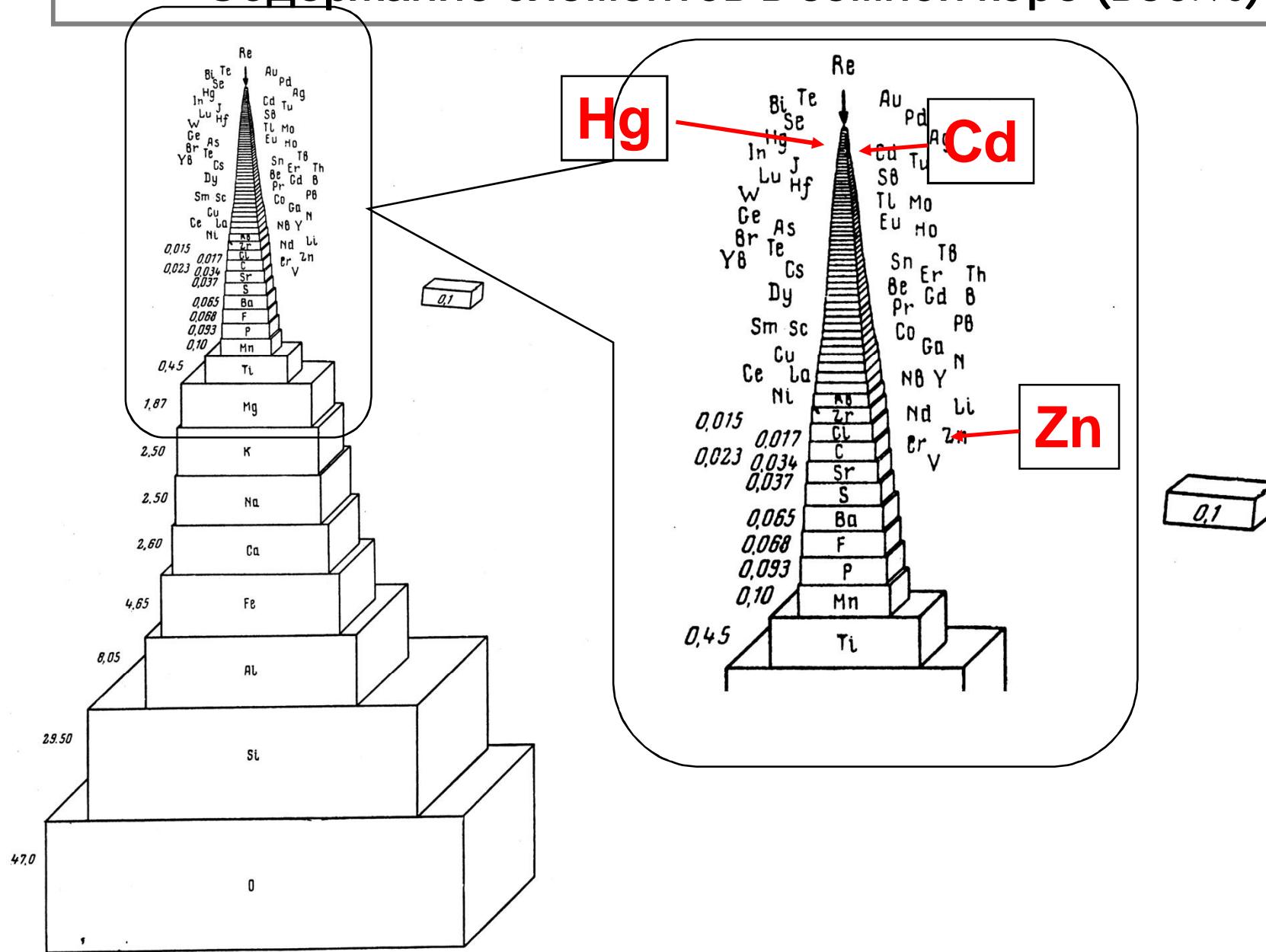
	$r, \text{Э}^0, \text{\AA}$	$r, \text{Э}^{2+}(\text{КЧ}=6), \text{\AA}$	$\chi_{\text{п}}$	Степени окисления
Zn	1,33	0,74	1,66	0,+2
Cd	1,54	0,95	1,46	0,+2
Hg	1,57	1,02	1,44	0,+1,+2

Zn: [Ar]3d¹⁰4s²

Cd:[Kr]4d¹⁰5s²

Hg: [Xe]4f¹⁴5d¹⁰6s²

Содержание элементов в земной коре (вес.%)



Открытие элементов

- **Zn** – производство в Индии с XII века; сплав с медью (латунь) до н.э.; возможно от нем. Zinn (олово)
- **Cd** – 1817 г., нем. Штомейер; греч. «кадмия» - цинковая руда
- **Hg** – известна с 1500 г. до н.э.; Меркурий – ближайшая к Солнцу планета; лат. Hydrargirum – серебряная вода

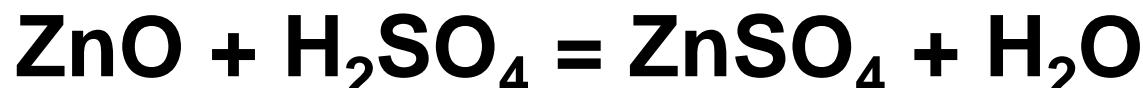
Получение Zn и Cd

В природе: ZnS - сфалерит (цинковая обманка), Cd сопровождает Zn



Пирометаллургия: $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$
(1300°C), Cd отделяют перегонкой

Гидрометаллургия:

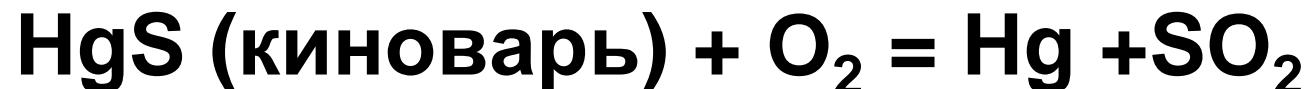


Cd – сопутствует Zn в рудах.

Получение

Hg

В природе: HgS (киноварь),
самородная ртуть



Свойства простых веществ

	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$	$E^\circ(M^{2+}/M), В$	$D, г/см^3$
Zn	420	906	-0,76	7,13
Cd	321	770	-0,40	8,65
Hg	-39	357	+0,85	13,55

Zn, Cd – активные металлы, мягкие, легкоплавкие, покрыты оксидной пленкой, не реагируют с водой.

Свойства простых В-В

Реакции с неметаллами: O₂, S, галогены



Кислоты окислители:



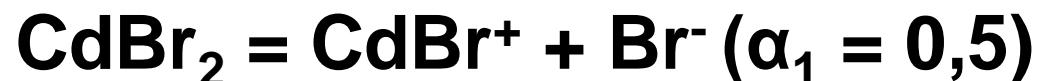
Сравнение соединений Zn и Cd

Сходство:

Растворимые соли: MX_2 ($X = Cl, Br, NO_3, 1/2SO_4$)

Н/р соли: $M(CN)_2$ (белые), ZnS (белый), CdS (желтый)

Различие в поведении растворов в воде:



Аутокомплексы

Оксиды/гидроксиды

- $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерные св-ва:



- $\text{CdO}/\text{Cd}(\text{OH})_2$ – основные св-ва:

Как Zn, но реакции с конц. щелочами
только при Т

- $\text{HgO}/\text{гидроксида нет}!!$ – только
основные св-ва

Амальгамы



**в зависимости от соотношения х и у
могут быть жидкими или твердыми.**

M = Na, Ag, Au, Al, Cu, Cd, Zn

Fe – не образует амальгамы

**Химические свойства амальгам
повторяют химические свойства
металлов которые их составляют**

Hg^{2+}



СОЛИ:

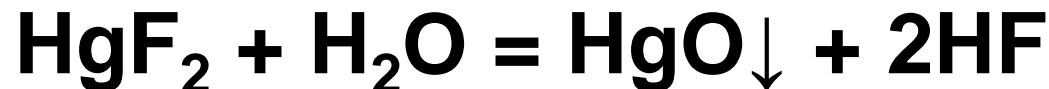
Растворимые, электролиты	Растворимые, слабые эл-ты	H/p
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgCl_2 (сулема)	HgI_2 красный
HgF_2	HgBr_2	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ бел.
HgSO_4	$\text{Hg}(\text{CN})_2$	HgS черный и красный
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$		

Соли Hg^{2+}

Гидролиз сильных электролитов:

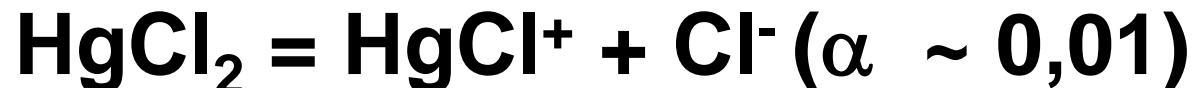


белый осадок растворим при
добавлении кислот



полный гидролиз

Гидролиз слабых электролитов:



$\text{Hg}(\text{CN})_2$ – не гидролизуется, раствор
практически не проводит эл. ток.

Соли Hg_2^{2+} (ст.ок. 1+)



$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ или Hg_2O – НЕ СУЩЕСТВУЮТ

Соли Hg_2^{2+} (ст.ок. 1+)

Растворимые соли: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2F_2

Нерастворимые соли: Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

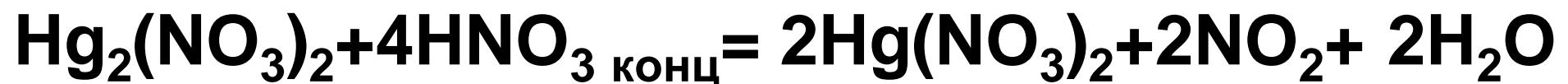
Гидролиз растворимых солей:



Ox-red реакции



2) Окисление:



3) Восстановление:



Сравнение $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Реагент	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}
Cl^-	HgCl_2 (б/ц р-р)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ бел.
I^- (недост.)	$\text{HgI}_2 \downarrow$ красн.	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ желт.
I^- (избыток)	$[\text{HgI}_4]^{2-}$ б/ц р-р	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$
S^{2-}	$\text{HgS} \downarrow$ черный	$\text{HgS} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$
CN^- (недост.)	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ р-р, не электролит	$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Hg} \downarrow$
CN^- (избыток)	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, р-р	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$

**Главная
подгруппа
I группы
периодической
системы**

Li, Na, K, Rb, Cs (ns^1)

	R (Θ^0), Å	R(Θ^+), Å (КЧ=6)	E⁰_{M+/M}, В	Степени окисления
Li	1,57	0,76	-3,04	0, +1
Na	1,92	1,02	-2,71	0, +1
K	2,36	1,38	-2,93	0, +1
Rb	2,53	1,52	-2,93	0, +1
Cs	2,74	1,67	-2,91	0, +1

Распространенность и минералы

Li – 29 место; $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ (сподумен)

Na – 6 место; NaCl (галит, кам. соль),

K – 8 место; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(карналлит), KCl (сильвин)

Rb и **Cs** - 26 и 38 место;

Fr - радиоактивен



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnwies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. steinsalz.jpg

Щелочные металлы

Na



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. natrium.jpg

Cs



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. caesium.jpg

Открытие элементов

Li – 1817 г., Берцелиус; греч. «литос» - камень

Na – 1807 г., анг. Дэви, араб. «натрон» - сода

K – 1807 г., анг. Дэви, араб. «алкали» - щелочное в-во

Rb - 1861 г., нем. Бунзен и Кирхгоф; лат. «рубидос» - красный

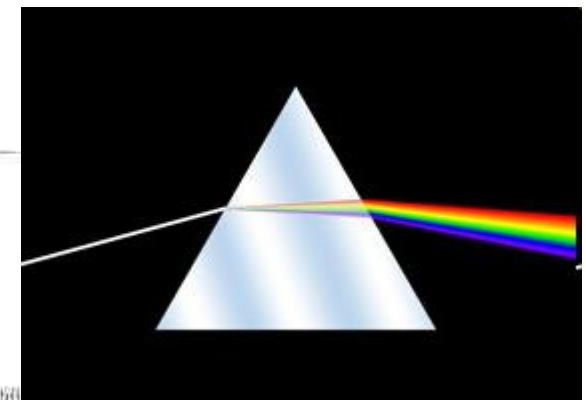
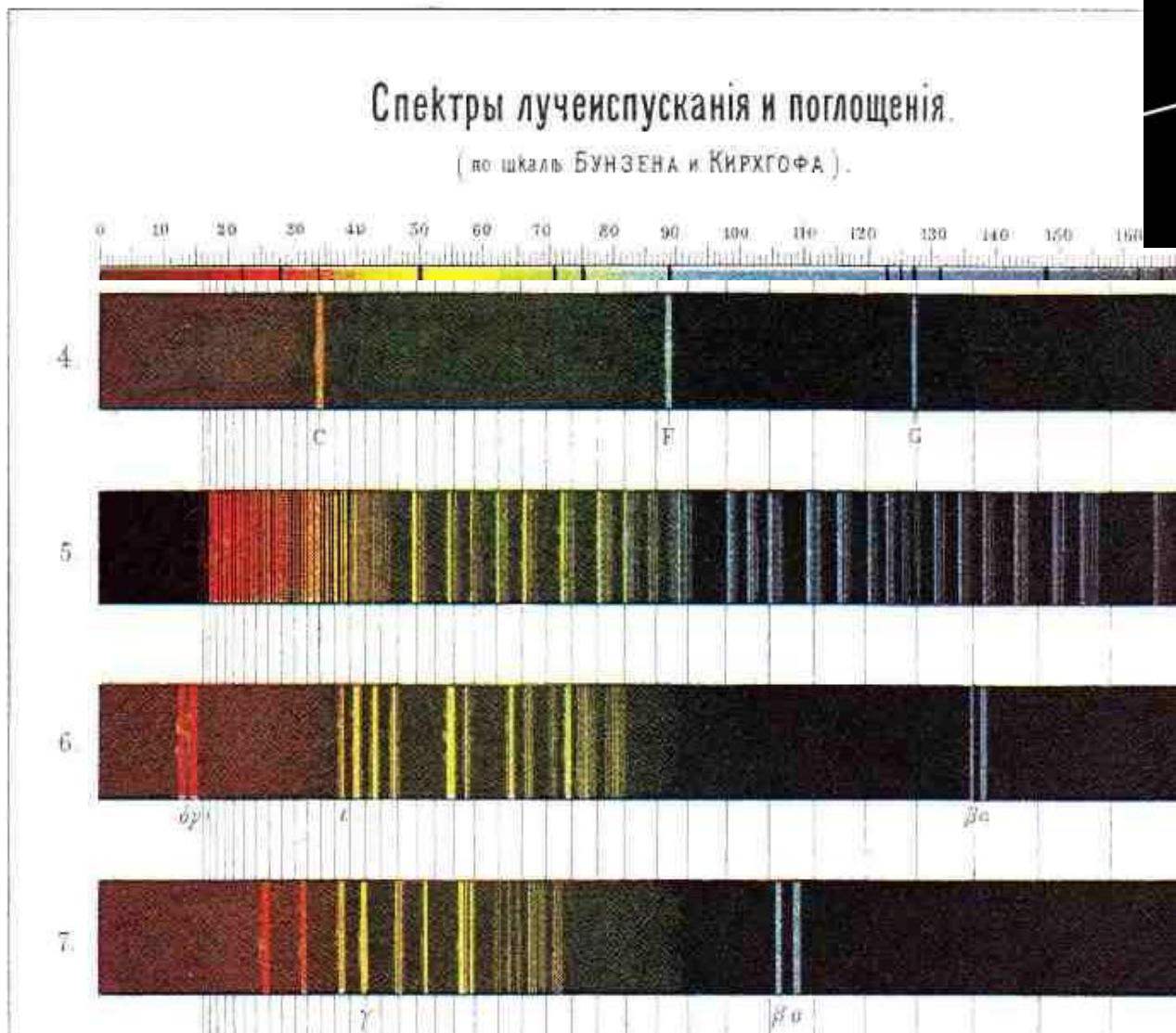
Cs - 1861 г., нем. Бунзен и Кирхгоф; лат. «цесиус» - небесно-голубой

Fr – 1939 г., фр. Перей, в честь Франции



($t_{1/2} = 22$ мин) ($t_{1/2} = 11,4$ сут.)

Применение спектрального анализа



Водород

Азот

Рубидий

Цезий

Гемфри Дэви (1778-1829)



В 1799 Дэви открыл опьяняющее действие закиси азота, названной веселящим газом. В 1800 Дэви предложил электрохимическую теорию химического сродства, позднее разработанную Й.Берцелиусом. В 1807 получил металлический калий и натрий электролизом их гидроокисей, считавшихся неразложимыми веществами. В 1808 получил электролитическим путём амальгамы кальция, стронция, бария и магния. Независимо от Ж. Гей-Люссака и Л. Тенара Дэви выделил бор из борной кислоты и в 1810 подтвердил элементарную природу хлора. Дэви предложил водородную теорию кислот, опровергнув взгляд А.Лавуазье, который считал, что каждая кислота должна содержать кислород.

Однажды профессор Гемфри Дэви получил письмо от одного из студентов. Тот писал, что он прослушал курс лекций уважаемого профессора и теперь хотел бы поработать у него в лаборатории Королевского института. Профессор вслух прочитал письмо, задумался, а потом спросил своего ассистента: "Как вы полагаете, что мне ответить этому студенту?"

Ассистент сказал:

"Возьмите его и поручите ему для начала мыть колбы, пробирки и прочую посуду. Если он согласится, то в будущем из него выйдет толк".

Звали этого студента **Майкл Фарадей**.

Он: получил хлор в жидким состоянии;
изготовил первую нержавеющую сталь;
открыл электрохимические законы;
открыл закон электромагнитной индукции.

Получение

Электролиз **расплавов** MCl или MON ($M = Li, Na, K$)

Катод: $M^+ + e = M$

Анод: $2OH^- - 2e = H_2O + 1/2O_2$ (или Cl_2)

Восстановление

$2MCl + Ca = 2M + CaCl_2$ ($M = Rb, Cs$)

$700^\circ C$, вакуум.

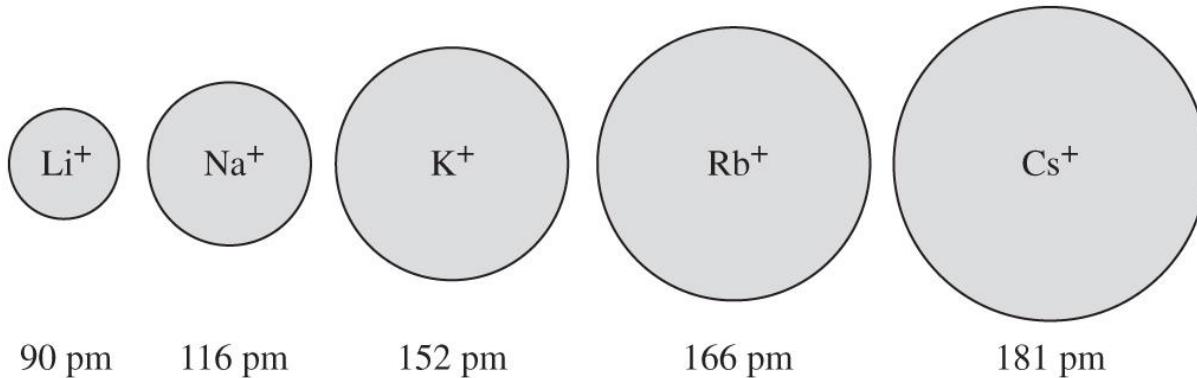
$T_{кип}(Ca) = 1484^\circ C$,

$T_{кип}(Cs) = 667^\circ C$.

Методы работы в инертной атмосфере



Особенности Li



Li резко отличается от остальных M, похож на Mg (диагональное сходство). Ковалентный характер связей.



Остальные M реагируют с N₂ только в эл. разряде и выход M₃N низкий

H/p в воде: LiF, Li₂CO₃, Li₃PO₄ (как и соли Mg²⁺)

В солях СИЛЬНО гидратирован!

Диагональное сходство

I	II	III	IV
1 Н 1,00795 водород			
3 Li 6,9412 литий	4 Be 9,01218 бериллий	5 B 10,812 бор	6 C 12,0108 углерод
11 Na 22,98977 натрий	12 Mg 24,305 магний	13 Al 26,98154 алюминий	14 Si 28,086 кремний
19 K 39,0983 калий	20 Ca 40,08 кальций	21 Sc 44,9559 скандий	22 Ti 47,90 титан

Основные соединения включают BCl_3 и SiCl_4
 LiF и MgCl₂ при взаимодействии с водородом
 Реакция образования комплексов
 Собственно кислоты, м.р.
 Легчайший гидрид

Основные свойства

- 1) Степень окисления **ТОЛЬКО +1**
- 2) Щелочные металлы. Очень реакционноспособные
- 3) МОН – растворимы в воде, **ЩЕЛОЧИ**

Св-ва простых веществ

Реакции с водой (K, Rb, Cs – взрываются)



(солеобразные гидриды) реагируют с водой



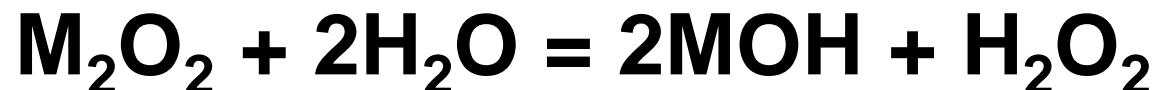
Горение М

	Li	Na	K	Rb	Cs
Оксид	Li_2O	Na_2O мало			
Пероксид	Li_2O_2 мало	Na_2O_2	K_2O_2 мало		
Надпероксид			KO_2	RbO_2	CsO_2

Кислородные соединения

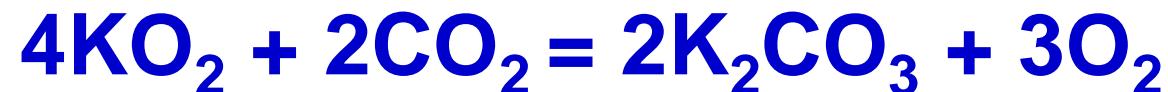


Реакции с водой:

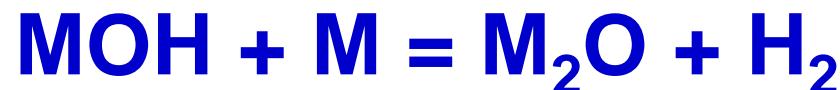


M-O соединения

«Проветривание» закрытых помещений:



Косвенные методы получения оксидов:

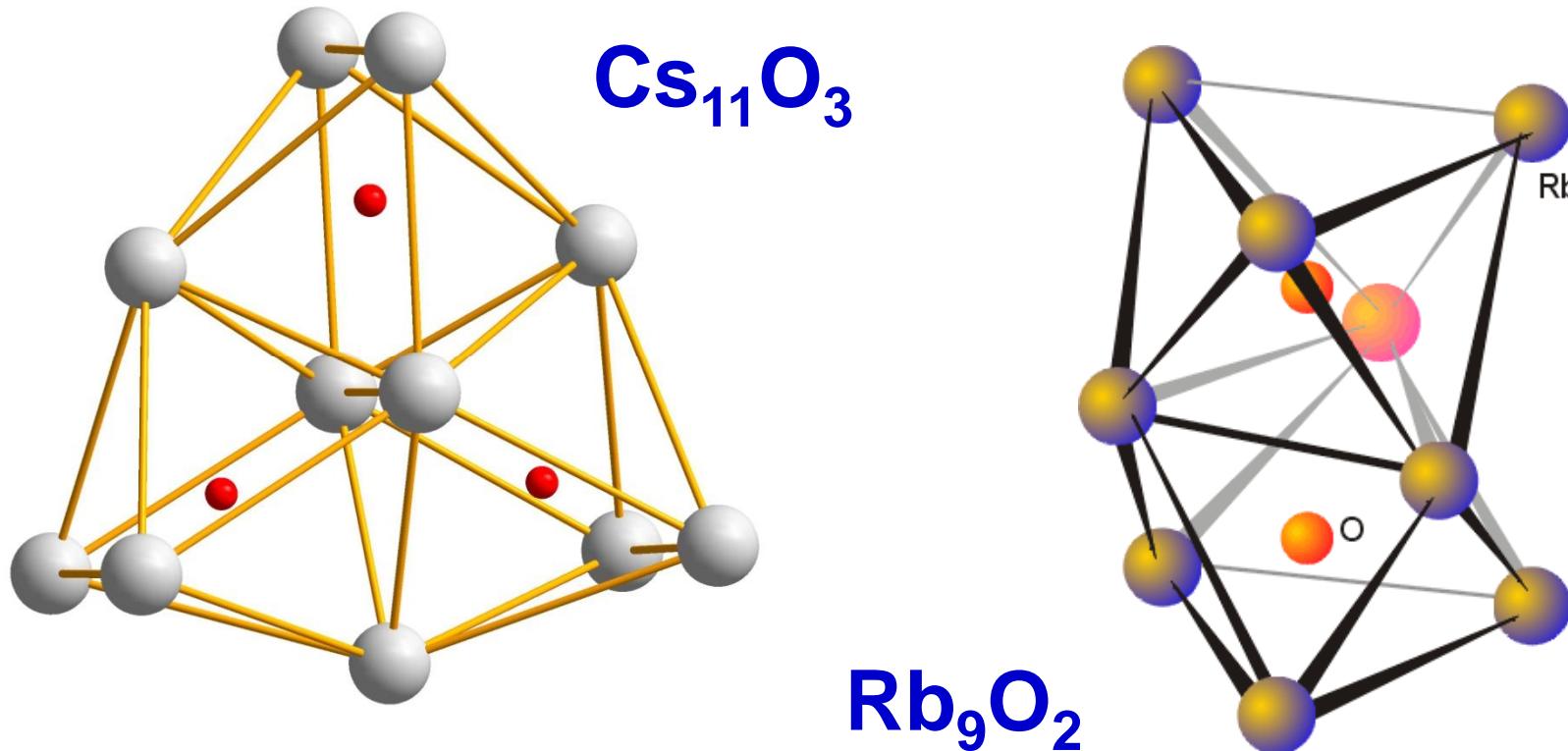


(прокаливание карбонатов)

Низшие оксиды

Получаются при взаимодействии М с дозируемым количеством кислорода

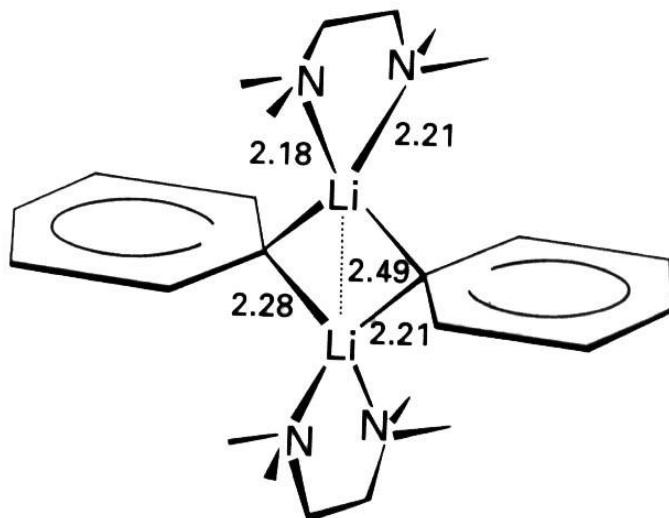
Rb_6O , Rb_9O_2 , Cs_4O , Cs_7O , Cs_{11}O_3 и другие



МОС щелочных металлов

$\text{Na(тв)} + \text{C}_{10}\text{H}_8 \longrightarrow \text{Na}[\text{C}_{10}\text{H}_8]$ (зеленый цвет раствора в ТГФ)

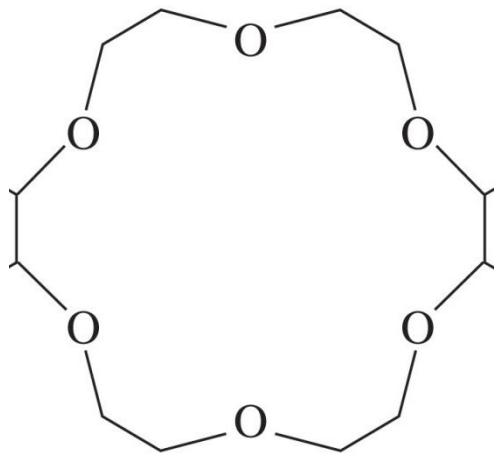
$\text{C}_5\text{H}_6 + \text{Na} \longrightarrow (\text{C}_5\text{H}_5)^-\text{Na}^+ + 1/2\text{H}_2$ (в эфире, ТГФ)



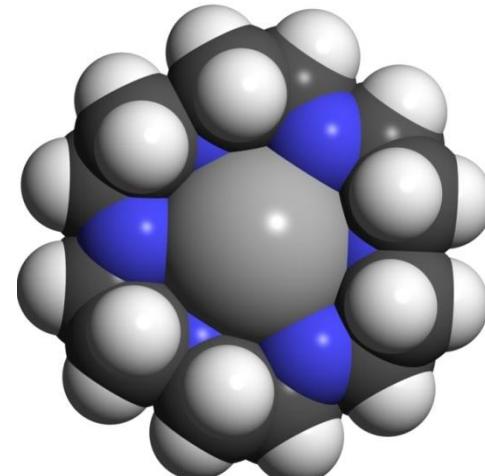
Комплексы

Отсутствие склонности к образованию ковалентных связей, поэтому комплексы с монодентатными лигандами очень непрочны.

Комpleксы с краун-эфирами –
селективное комплексообразование!

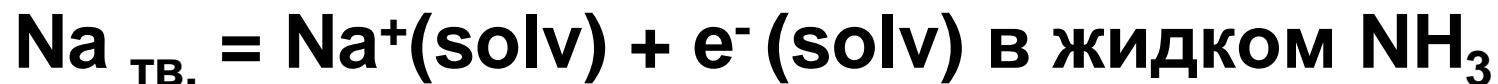


18-краун-6

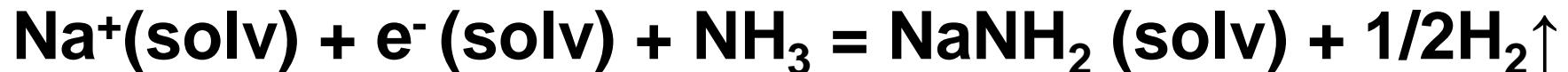


$[K^+ @ (18\text{-краун-6})]$

Электриды и алкалиды



Растворы **СИНЕГО цвета**, стабильные, хорошие гомогенные восстановители.

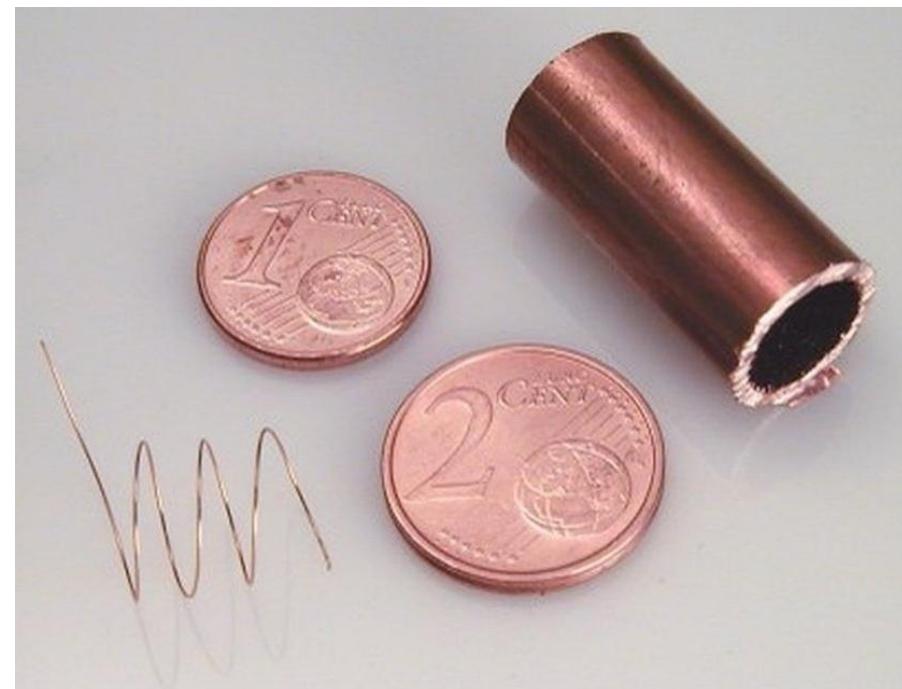


Раствор в этилендиамине $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



Побочная подгруппа I группы периодической системы

Cu, Ag, Au



Cu, Ag, Au

		$r, \text{Э}^0,$ Å	$r, \text{Э}^+$ (КЧ=6), Å	Степени окисления
Cu	$3d^{10}4s^1$	1,28	0,77	0,+1,+2,(+3)
Ag	$4d^{10}5s^1$	1,44	1,15	0,+1,(+2), (+3)
Au	$4f^{14}5d^{10}6s^1$	1,44	1,37	0,+1,+3,(+5),

Распространенность и минералы

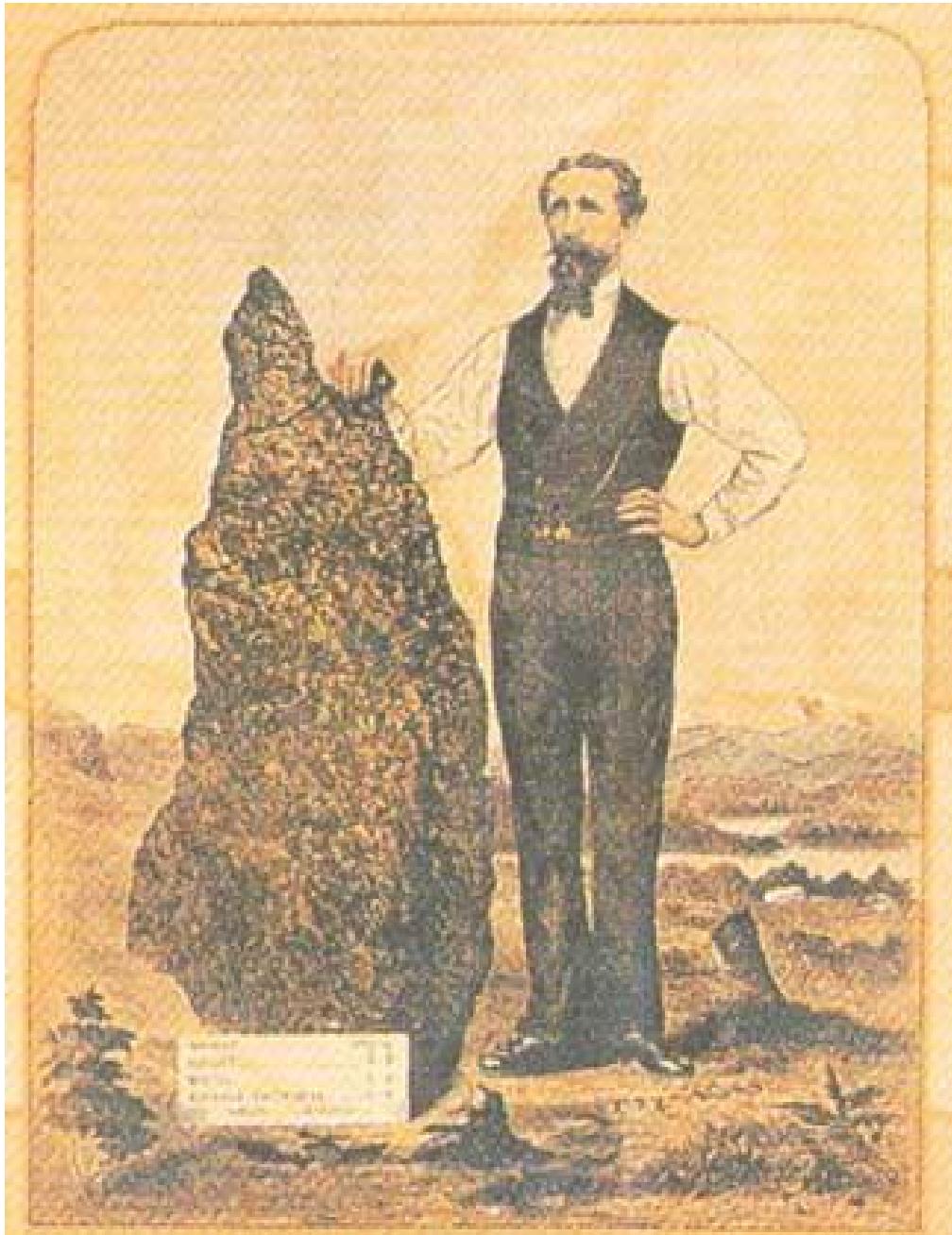
- **Cu – 25 место;** CuFeS_2 (халькорипит), Cu_2S (халькозин), $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (азурин), самородная Cu
- **Ag – 70;** Ag_2S (аргентин)
- **Au - 75;** самородное Au, Au_2Te (калавит)



$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит)



самородное Ag



В Австралии в 1872 был найден и крупнейший в мире самородок – «Плита Холтермана» размером $140 \times 66 \times 10$ см и массой 285,76 кг из золота, тесно сросшегося с кварцем.

Открытие элементов

Известны с древнейших времен

Cu – гр. «кипрос» - остров Кипр

Ag - гр. «аргос» - блестящий

Au - лат. «аурум» - желтый;

Название на русском
от др.инд. «сол» - солнце



Получение



Рафинарирование: электролиз
растворение и осаждение Cu в
растворе CuSO_4

Извлечение при цианировании:



$$\beta_2 = 10^{16}$$

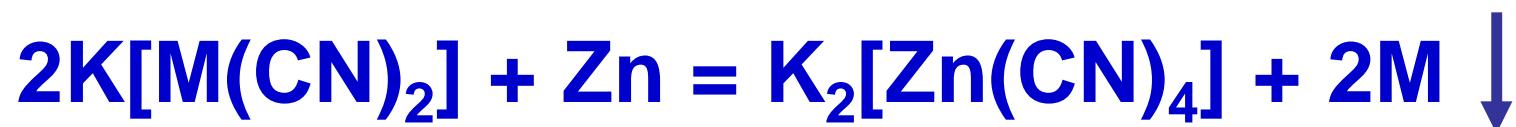
Получение

Цианидный способ для извлечения Ag и Au

Разработан в 1843 г. в России (Багратион)



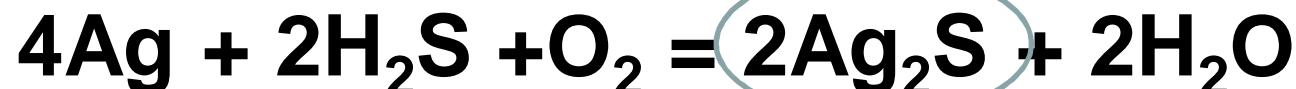
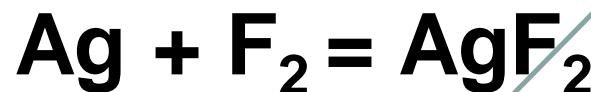
M = Ag ($\beta_2 = 7 \cdot 10^{19}$); Au ($\beta_2 = 2 \cdot 10^{38}$)



Свойства простых веществ



Почернение
серебра!



Устойчивы в щелочах (раствор, расплав)

Реакции с кислотами-окислителями



Ox-red свойства

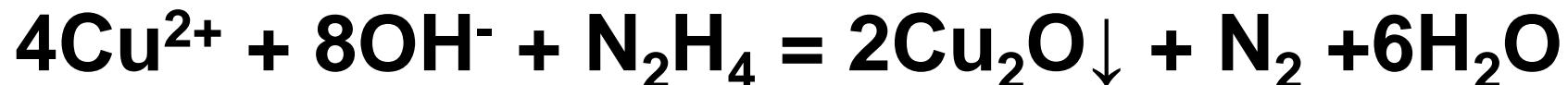
- 1) В кислой среде устойчивы Cu^{2+} и Ag^+
- 2) В кислой среде диспропорционируют Cu^+ и Au^+
- 3) Комплексообразование и образование нерастворимых соединений стабилизирует эти степени окисления
- 4) Cu^{3+} , Ag^{3+} , Au^{3+} - сильные окислители, сила уменьшается в этом ряду

Соединения Cu⁺

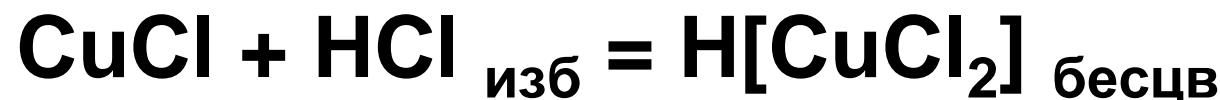
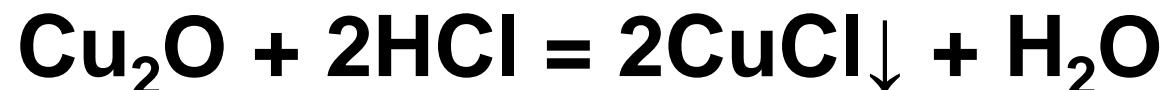
Эл. конфигурация: d^{10} ,

Почти все соединения бесцветны.

НО! Cu₂O – красного цвета.



Свойства:

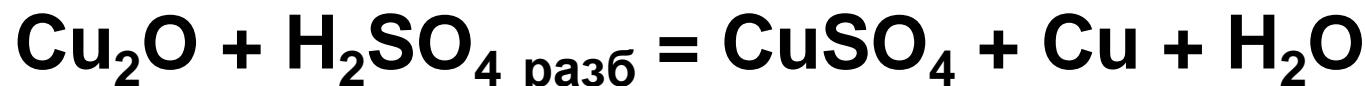


Соединения Cu⁺

Н/р соли: CuX (X = Cl, Br, I, CN, SCN).

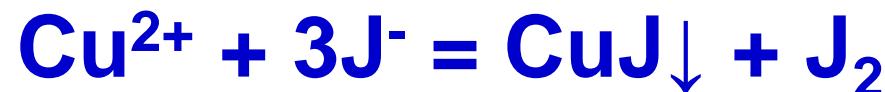
CuF – неизвестен

Растворимые соли Cu⁺ в водных р-рах не существуют!!!

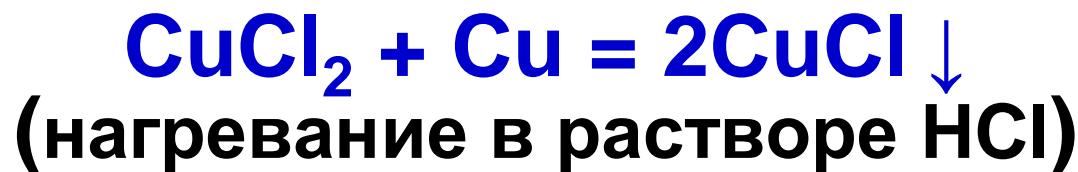


Соединения Cu⁺

Получение нерастворимых солей:



(добавление KCN к кипящему раствору CuSO₄)

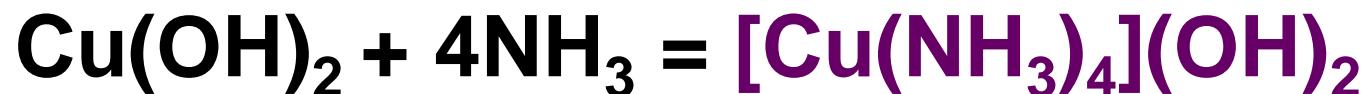
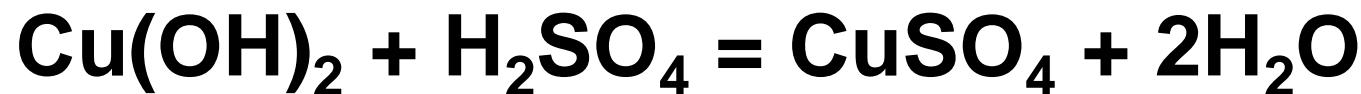


Устойчивы и растворимы комплексы:
[Cu(CN)₂]⁻, [CuCl₂]⁻, [CuI₂]⁻.

Соединения Cu²⁺



Растворяется в кислотах и щелочах.



осаждение спиртом



Соединения Cu^{2+}

Н/р в воде: CuS , CuCO_3

Растворимы в воде:

CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \frac{1}{2}\text{SO}_4, \text{ClO}_4, \text{OAc}$)

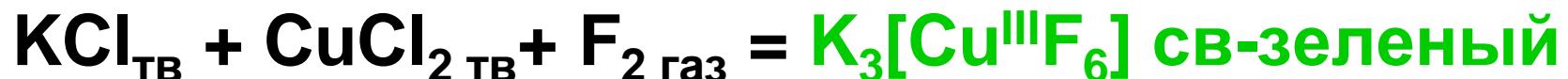
CuSO_4 – б/цв

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубой (медный купорос)

CuCl_2 – коричневый

$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – зеленый; в конц. р-рах
зеленый, в разб. р-рах голубой

Соединения Cu³⁺



Сильные окислители
Устойчивы в комплексах или щелочной среде



Высокотемпературные сверхпроводники

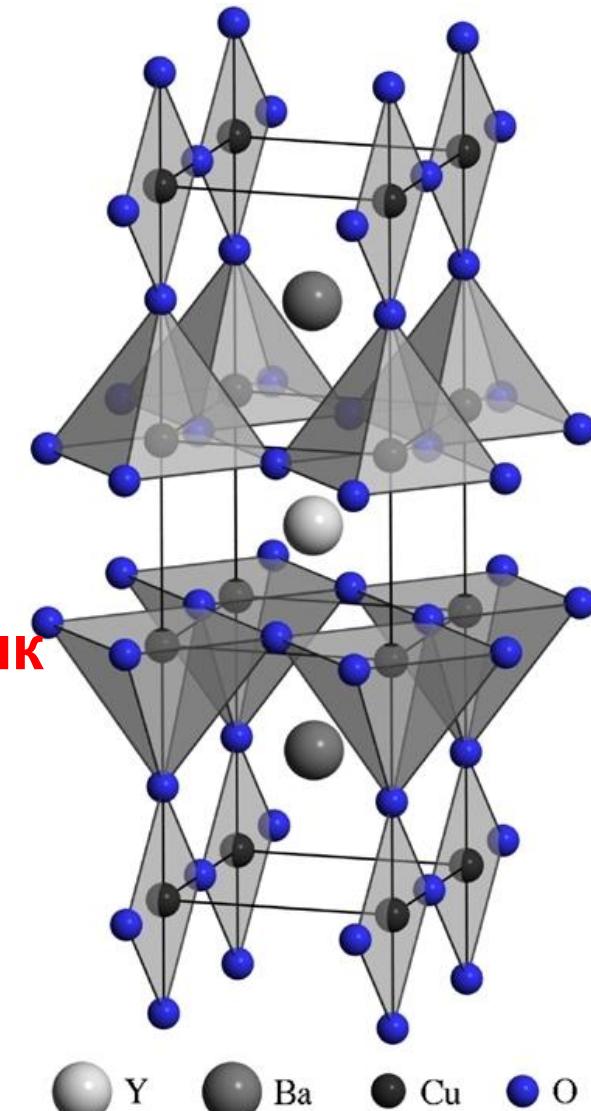
1986 год – Беднорц, Мюллер



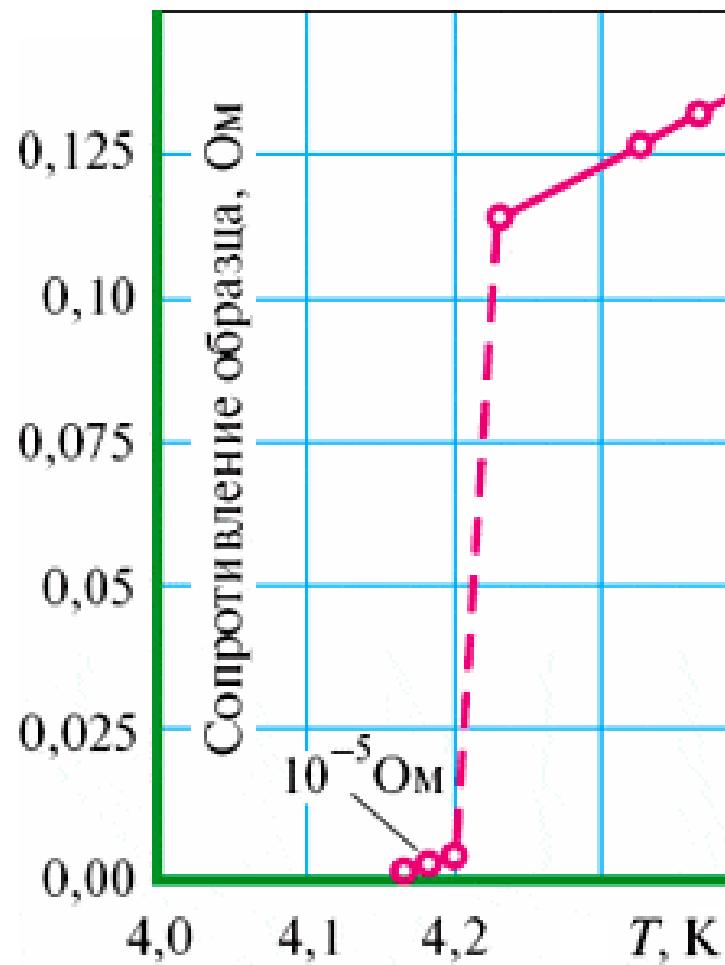
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ – Cu^{+2} , полупроводник

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ – Cu^{+2} и Cu^{+3} , сверхпроводник

Температура перехода в сверхпроводящее состояние: 92 К.



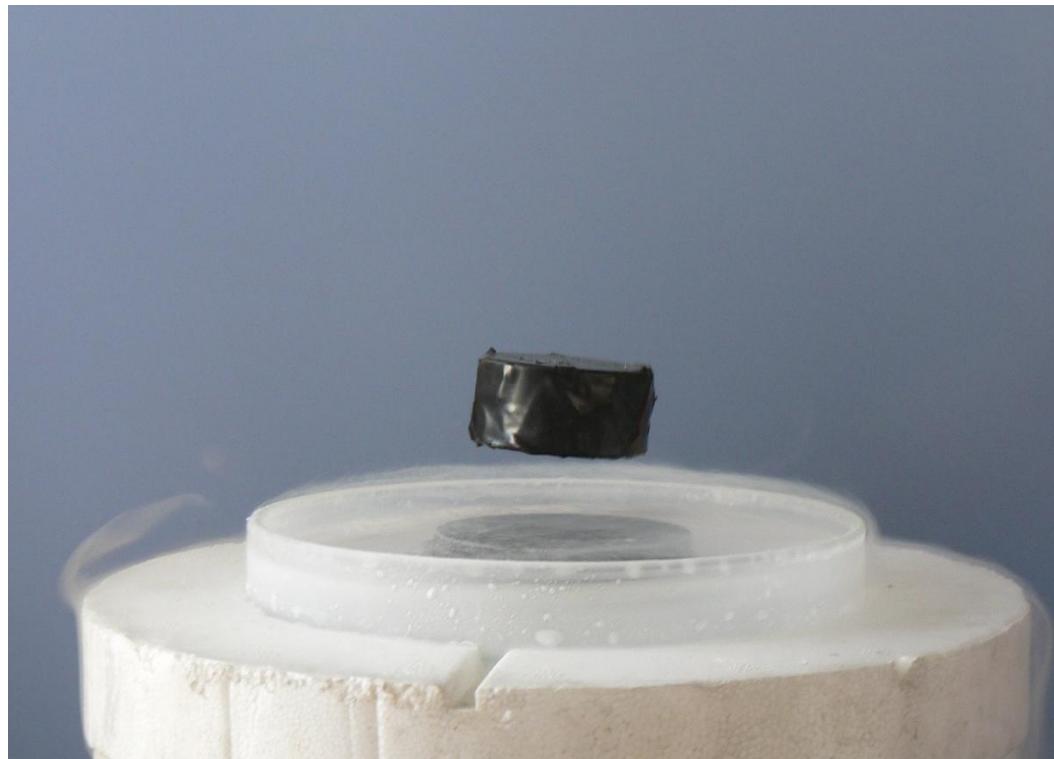
Высокотемпературные сверхпроводники



1911 г. Открытие сверхпроводимости:
голландский физик Камерлинг-Оннес.
4.2 К.

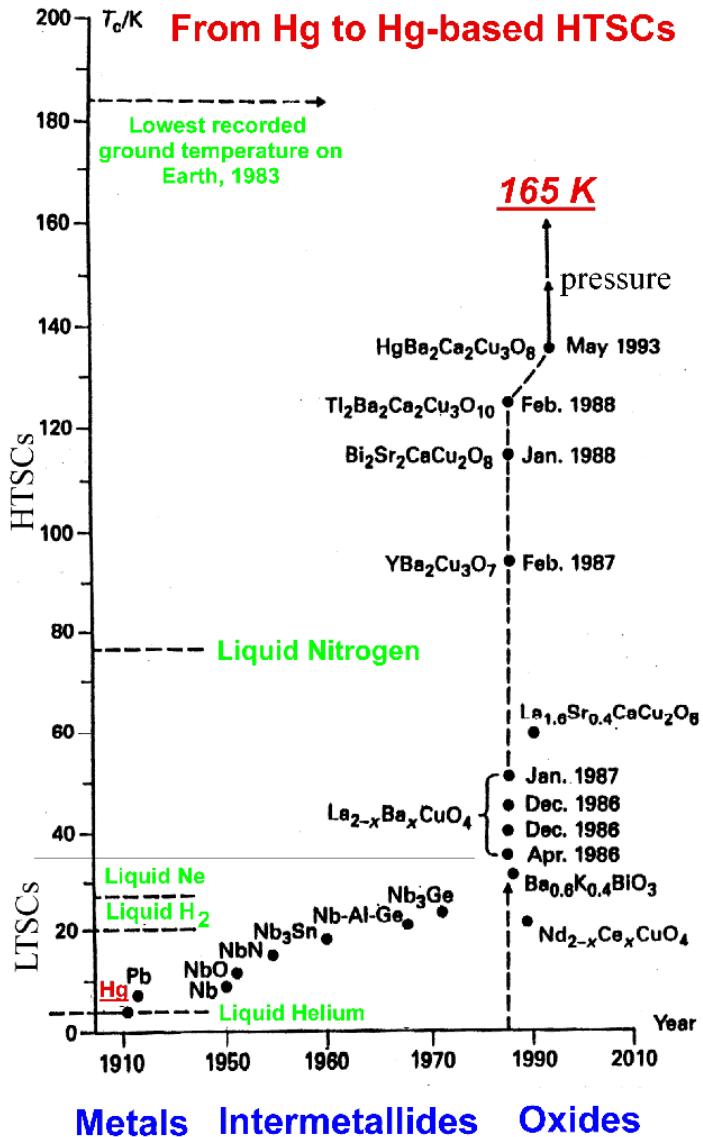
Высокотемпературные сверхпроводники

Эффект Мейсснера – вытеснение магнитного поля из образца



1933 год:
Мейсснер и Оксенфельд

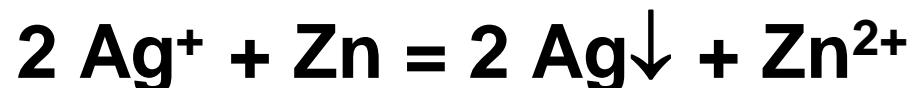
Высокотемпературные сверхпроводники



Соединения Ag⁺

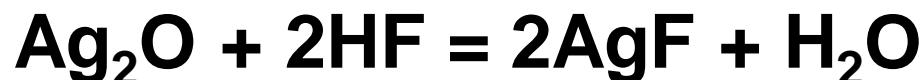
Ag⁺ - окислительные свойства.

AgNO₃ – ляпис, «адский камень»,
используется в медицине для прижигания
и стерилизации ран.



Ag⁺ + C₆H₁₂O₆ (глюкоза) – «серебряное
зеркало».

Соединения Ag^+

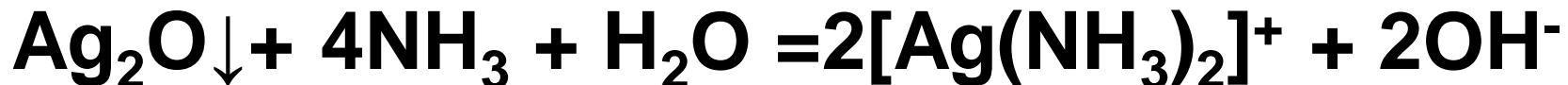


AgOH – очень неустойчив,
сильное основание.

Растворимые: AgNO_3 (практ. не гидролизуется),
 AgF

Н/р соли: AgX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \frac{1}{2}\text{S}, \frac{1}{2}\text{CO}_3, \frac{1}{3}\text{PO}_4, \frac{1}{2}\text{CrO}_4$ и др.).

Комплексы Ag^+



$$\beta_2 = 10^7$$

AgBr , AgI не растворимы в водном NH_3



$$\beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 10^{20}; \beta_2([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 10^{13}$$

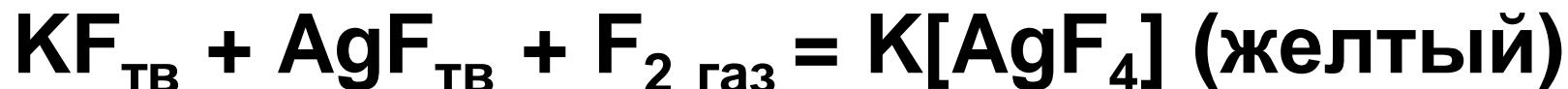
Ag²⁺ и Ag³⁺

Ag + F₂ = AgF₂ очень сильный окислитель



**Стабилизация в комплексах [AgL₄]²⁺
(L – амины, пиридин)**

Анодное окисление Ag⁺ в щелочных растворах: Ag₂O₃ - черный, оч. сильный ок.



Ag^{2+} и Ag^{3+}

В 1868 году Велер получил AgO



Диамагнитный, нет Ag^{2+} :



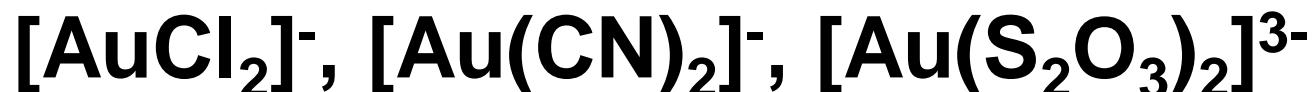
Au⁺

Н/р соли: AuX (X = Cl, Br, I, CN)

Диспропорционируют даже н/р:



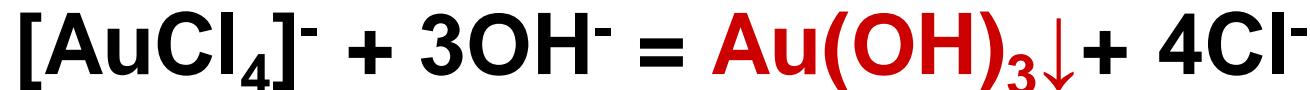
Устойчивые комплексы:



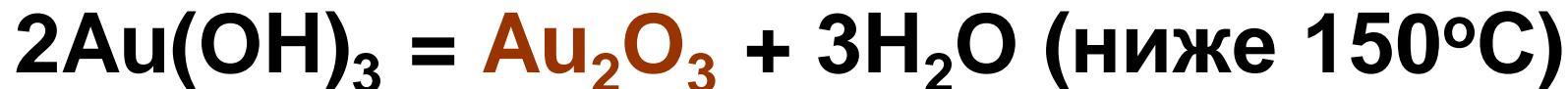
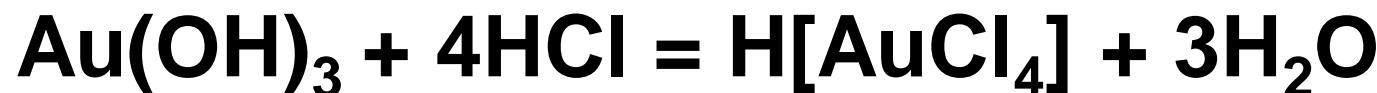
Au₂O и AuOH плохо охарактеризованы

Au³⁺

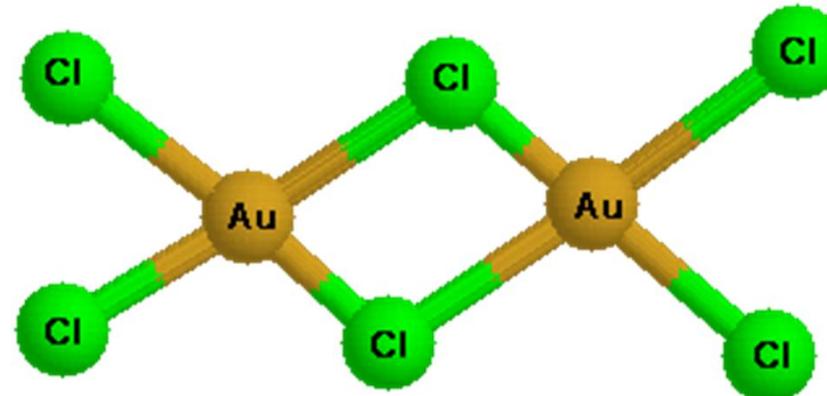
**Сильные окислители,
в основном, комплексы.**



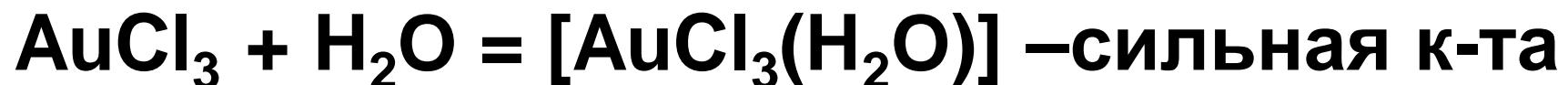
Красно-коричневый, амфотерный.



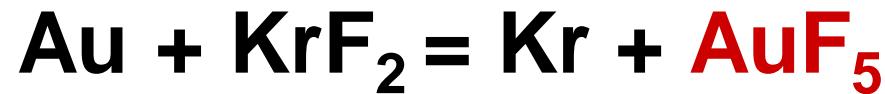
Au³⁺ и Au⁵⁺



Na[AuCl₄] устойчив до 400°C



Au³⁺ и Au⁵⁺



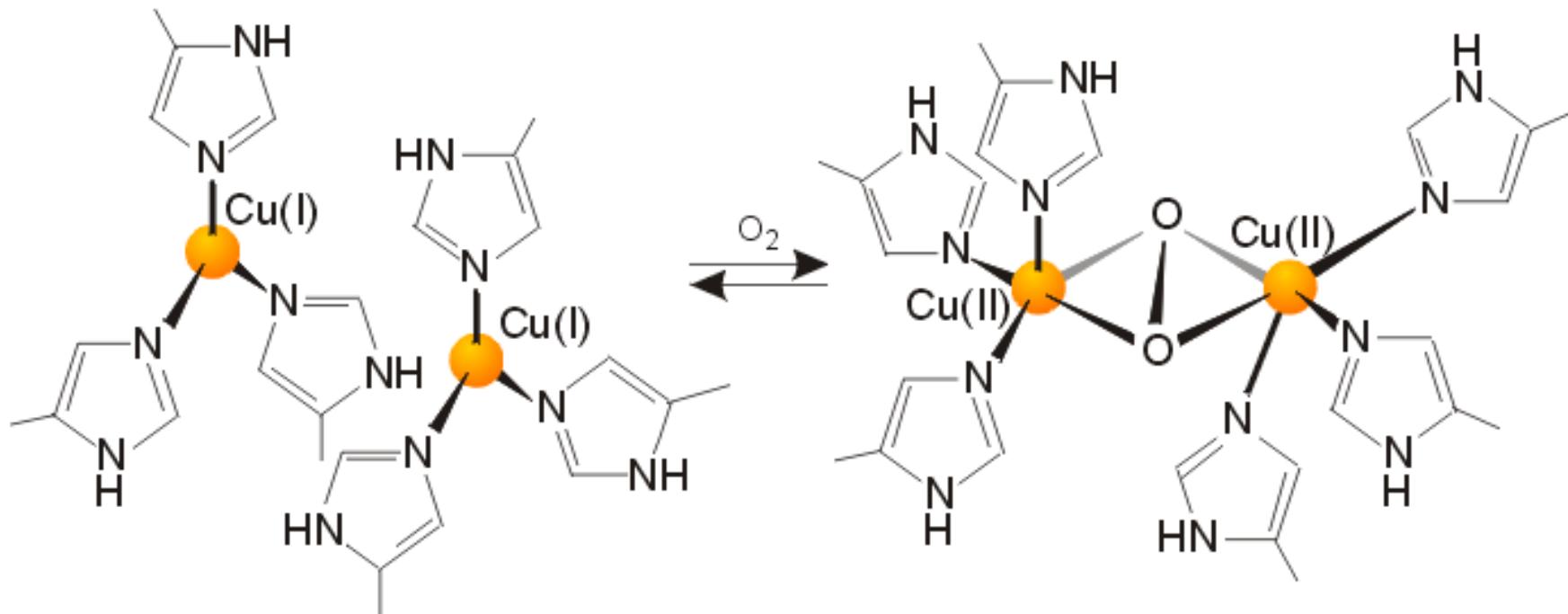
(устойчив до 200°C)



Очень сильный окислитель, с основными фторидами образует гексафтораураты(V):



Транспорт и хранение дикислорода



Гемоцианин (голубая кровь)

VIII группа периодической системы

Главная подгруппа – инертные газы

He,

$1s^2$

Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

ns^2np^6

Побочная подгруппа – 3 триады

Fe, Co, Ni – семейство железа

Ru, Rh, Pd
Os, Ir, Pt

платиновые
металлы

Fe Co Ni

	Fe	Co	Ni
В-ные эл.	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
$E^0_{M2+/M}$, Вольт	- 0,44	- 0,28	- 0,23
Степени окисления	0,+2,+3, (+4), +6	0,+2, +3, (+4)	0,+2,(+3), (+4)

Распространенность и минералы

- Fe – 4 место; Fe_2O_3 (гематит, красный железняк), Fe_3O_4 (магнетит, магнитный железняк), FeCO_3 (сидерит) →
- Co – 34 место;
 CoAs_2 (смальтин),
 CoAsS (кобальтин),
 Co_3S_4 (линнеит)
- Ni – 27 место;
 $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ (пентландит)

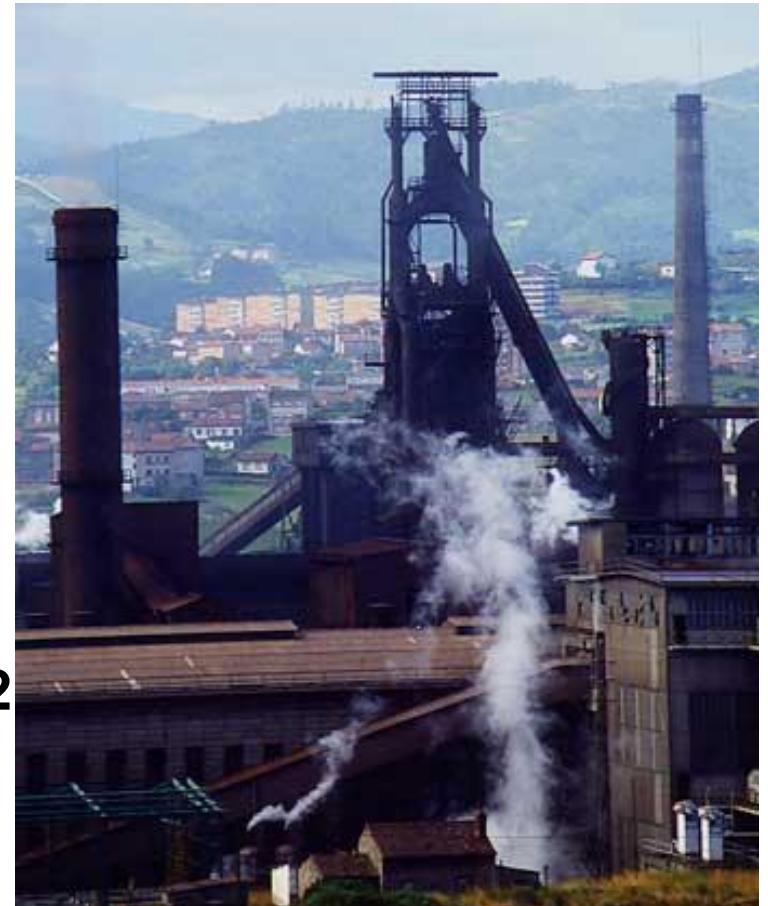
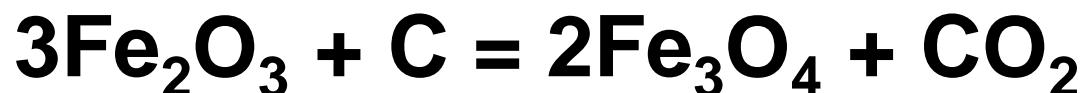
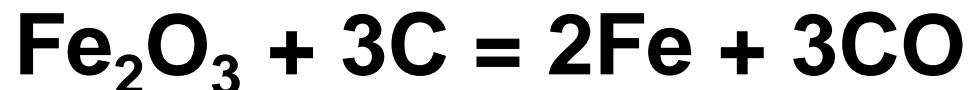


Открытие элементов

- Fe – известно с древнейших времен, происхождение названия неясно.
- Co – 1735, Г. Брандт, от нем. «кобольд» - имя злого горного духа.
- Ni — 1751, А. Кронстедт, от нем. «НИК» - имя насмешливого гнома.

Получение

В промышленности железо в основном (95%) выплавляют из руд в виде чугунов и сталей:



ДОМЕННАЯ ПЕЧЬ в
Авилесе (Испания).

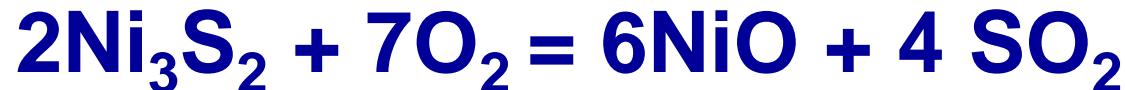
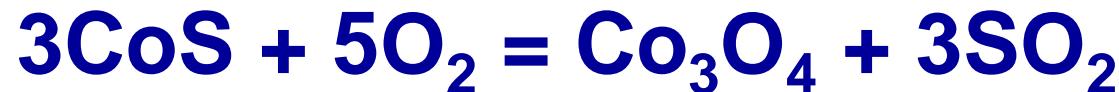
Получение



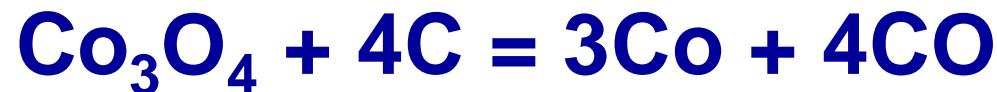
РАЗЛИВКА СТАЛИ (сталеплавильный завод в Бетлехеме, шт. Пенсильвания).

Получение

Обжиг:



Восстановление:



*Для удаления образующихся карбидов
добавляют избыток Co₃O₄ или NiO*

Свойства простых веществ

Металлы реагируют с кислотами, железо легче, Со и Ni очень медленно:



**Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют эти металлы (при комн. Т),
повышение Т снимает пассивацию:**



Растворы и расплавы щелочей не действуют на компактные металлы.

Коррозия

По отношению к воздуху и воде компактные Со, Ni и химически чистое Fe устойчивы. Однако, обычное Fe подвергается **коррозии** с образованием ржавчины:

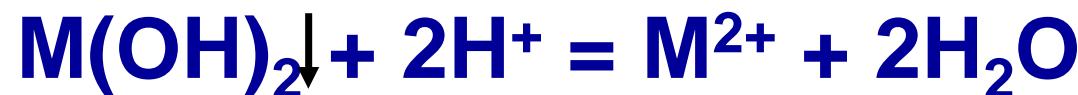
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (рыхлый пористый слой на поверхности, который не предохраняет металл от дальнейшего окисления).

Соединения M^{2+}

Оксиды: $FeO \downarrow$ $CoO \downarrow$ $NiO \downarrow$

Гидроксиды: $Fe(OH)_2 \downarrow$ (белый)
 $Co(OH)_2 \downarrow$ (розовый, синий)
 $Ni(OH)_2 \downarrow$ (зеленый)

Только **основные** свойства:



Соли растворимые в воде:

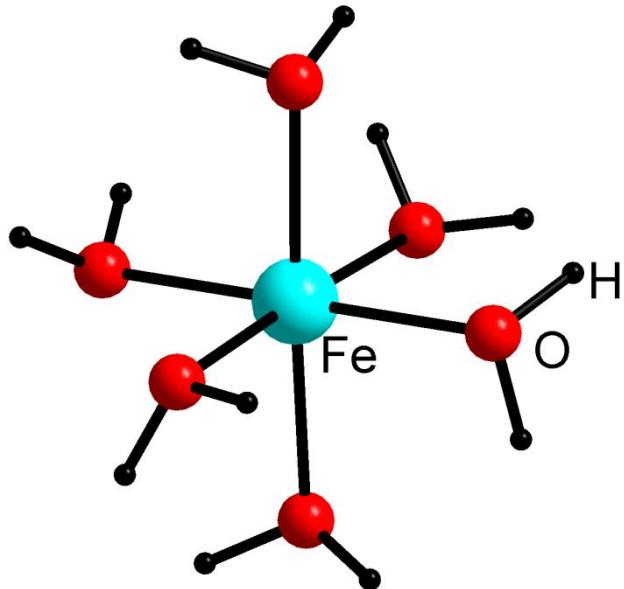
MSO_4 , $M(NO_3)_2$, MCl_2 обычно
криSTALLIZUются с 6 молекулами H_2O .

Соединения M^{2+}

Цвет кристаллогидратов обусловлен наличием $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и совпадает с цветом растворов: Fe – светлозеленый

Co - розовый

Ni – зеленый



Соли нерастворимые в воде:

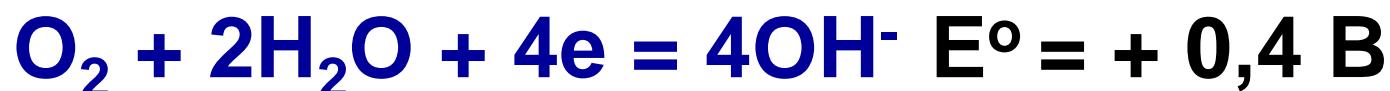
Сульфиды MS (черные)

Карбонаты MCO_3

(Fe(белый), Co, Ni)

Окисление M^{2+} кислородом в различных средах

Щелочная среда:



M	$E^\circ_{M3+/M2+}$, В	ΔE° , В	реакция
Fe	- 0,56	+0,96 > 0	быстрая
Co	+ 0,17	+ 0,23 > 0	медленная
Ni	+ 0,49	- 0,09 < 0	не идет

Окисление M^{2+} кислородом в различных средах

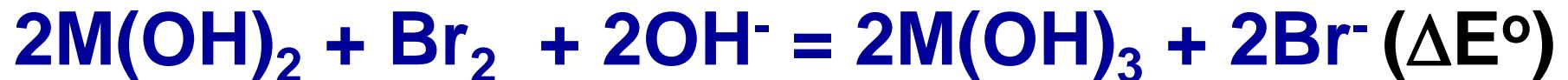
Кислая среда:



M	$E^\circ_{M3+/M2+}$, В	ΔE° , В	реакция
Fe	+ 0,77	+0,46 > 0	быстрая
Co	+ 1,81	- 0,58 < 0	не идет
Ni	> + 2	< 0	не идет

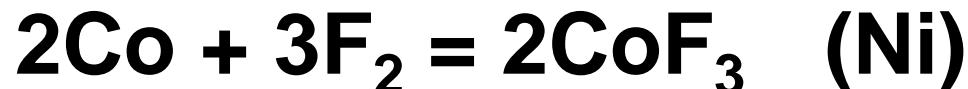
Получение Co^{3+} и Ni^{3+}

Co(OH)_3 и Ni(OH)_3 (NiO(OH)) получают действием более сильных окислителей:



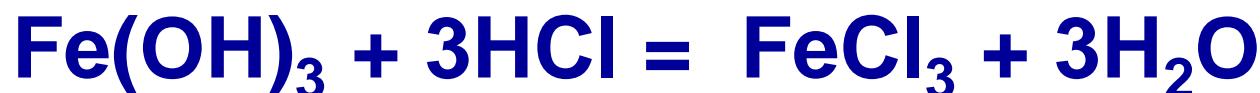
$$\Delta E^\circ = + 0,92 \text{ (Co)}, \Delta E^\circ = + 0,6 \text{ (Ni)}$$

Простые соли можно получить только действием фтора (и аналогов) в отсутствии воды:



Соединения M^{3+}

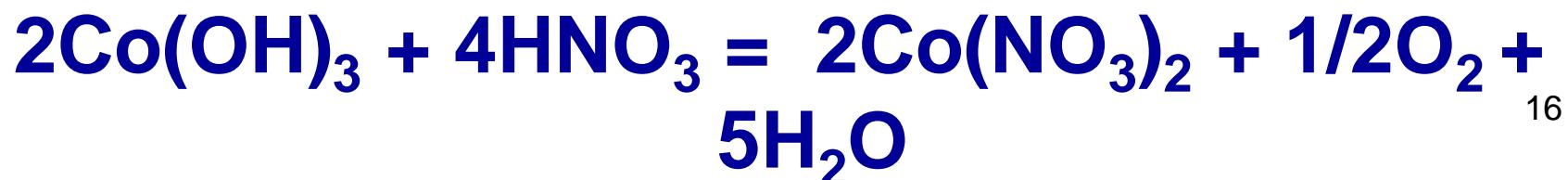
Оксиды и гидроксиды M_2O_3 и $M(OH)_3$
обладают только **основными** свойствами



Однако:



В случае Co и Ni Ox-свойства выше:



Соединения M^{3+}

Простые соли M^{3+} характерны только для Fe

Растворимые в воде: FeX_3 ($X = Cl^-$, NO_3^- , SO_4^{2-})

КВАСЦЫ:



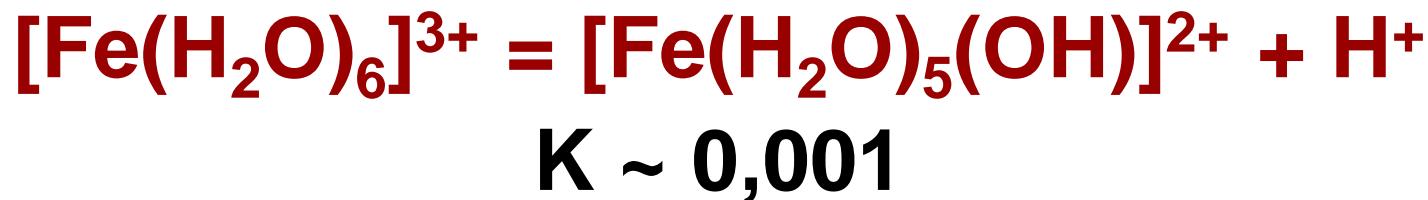
$M - K^+$, NH_4^+ ; $M - Al^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+}

Например, железоаммонийные квасцы:



Соединения M^{3+}

В водных растворах соли Fe^{3+} сильно гидролизованы, поэтому все растворы этих солей окрашены в бурый цвет и имеют кислую среду :



Молекула воды сильно увеличивает свои кислотные свойства в поле иона Fe^{3+}

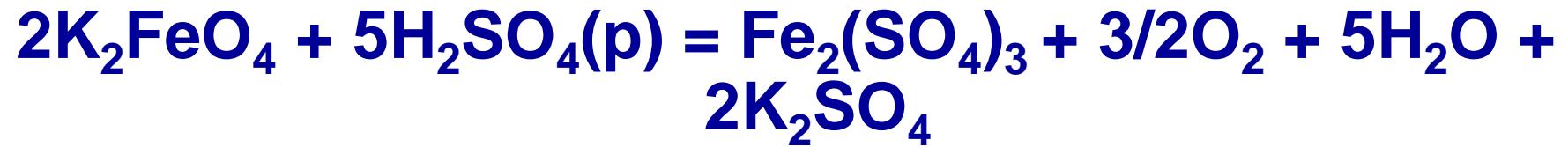
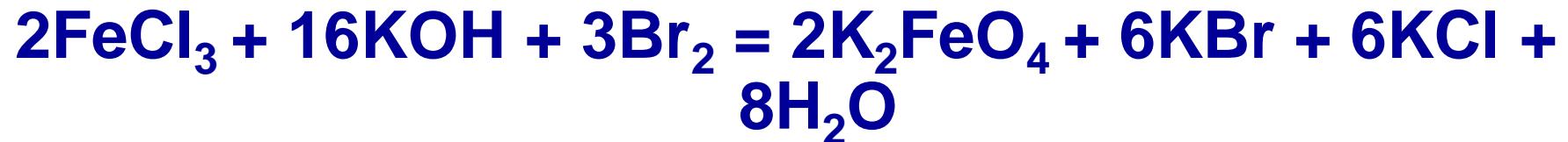
Соединения Fe⁶⁺

FeO₃ – нет, H₂FeO₄ – нет

Существуют соли:

Na₂FeO₄ – растворима в воде,

BaFeO₄ – нерастворима в воде.



Комплексы Fe

$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ – желтая кровяная соль;

$\beta_6 \sim 10^{37}$, реактив на Fe^{3+}

Берлинская лазурь

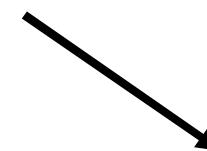
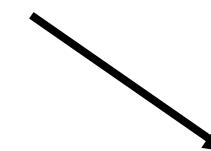
$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ голубой осадок

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ – красная кровяная соль

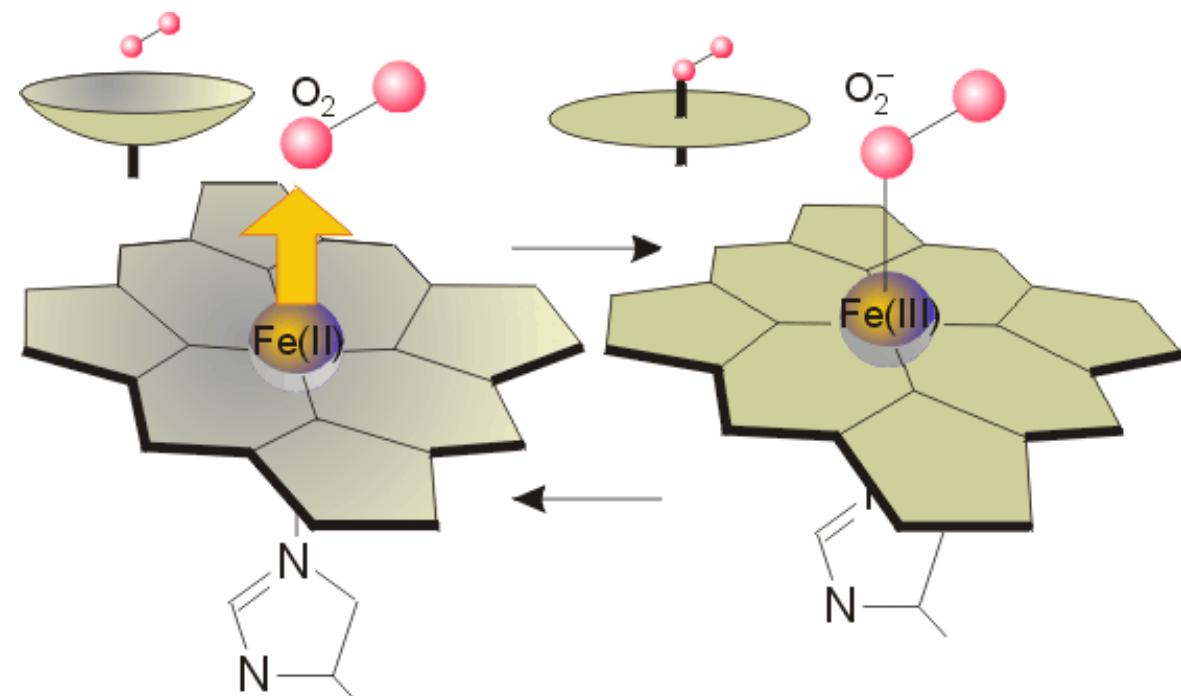
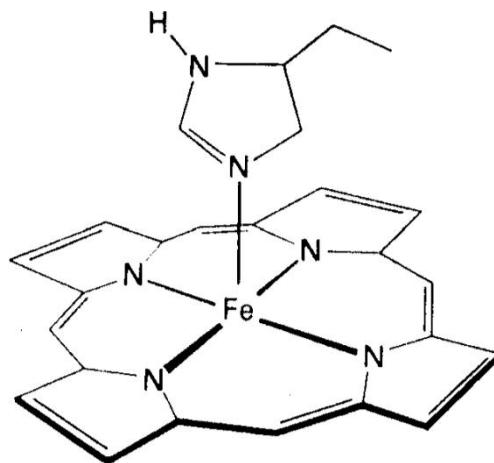
$\beta_6 \sim 10^{44}$, реактив на Fe^{2+}

Турнбулева синь

$KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ голубой осадок



Гемоглобин



Комплексы Со

Со²⁺ - комплексы лабильны (к.ч. = 6)

[Co(NH₃)₆]²⁺: β₆ ~ 10⁵

[Co(CN)₆]⁴⁻: β₆ ~ 10¹⁹

Ацидокомплексы (к.ч. = 4, тетраэдр)

[CoX₄]²⁻ X = Cl, Br, J

Со³⁺ - комплексы устойчивы, много.

Комплексообразование стабилизирует
степень окисления 3+

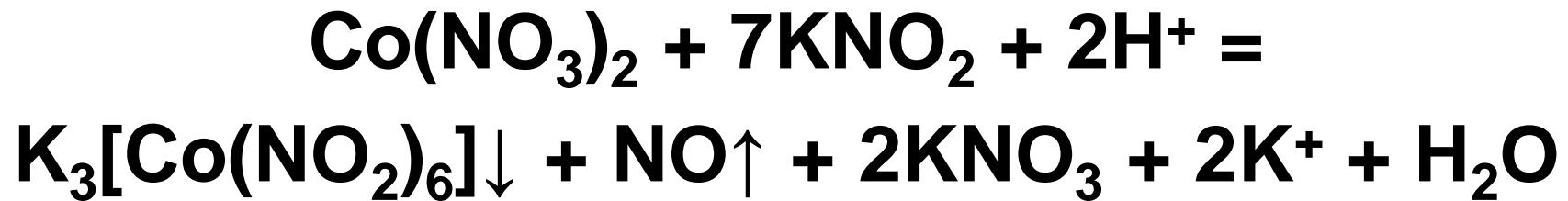
Комплексы Со

CoCl_3 – существует только при $T < 0^\circ\text{C}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – очень устойчив $\beta_6 \sim 10^{36}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Cl}_2$ – очень устойчивы,
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ (в к.с. Co^{3+} не окисляет J^-)

При кипячении раствора соли кобальта с избытком KNO_2 выпадает желтый осадок очень прочного комплекса:

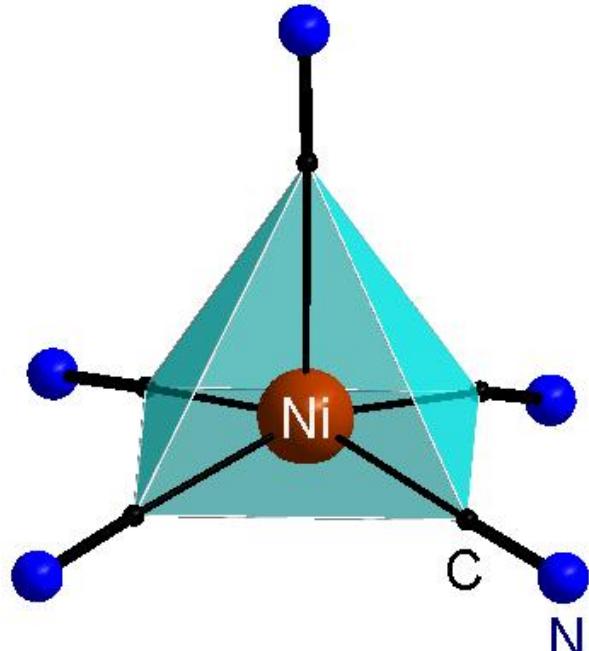


Комплексы Ni

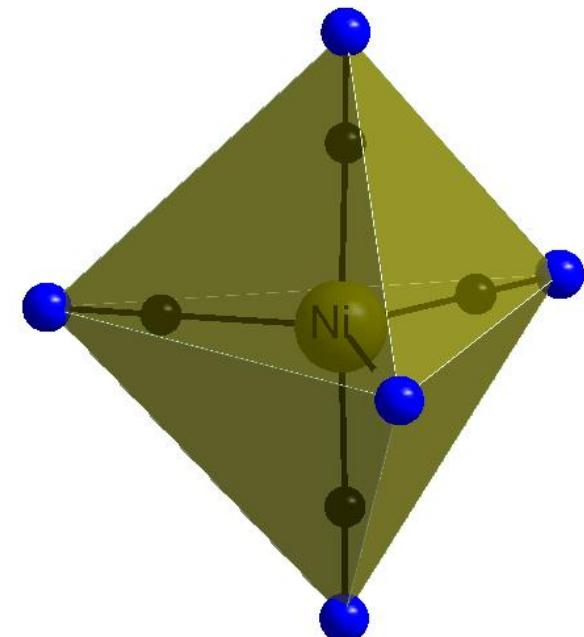
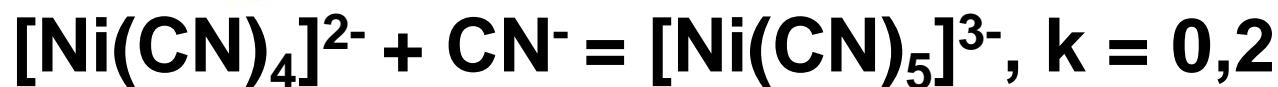
В основном комплексы Ni^{2+} , к.ч. = 4, 6

Примеры: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\beta_6 \sim 10^9$

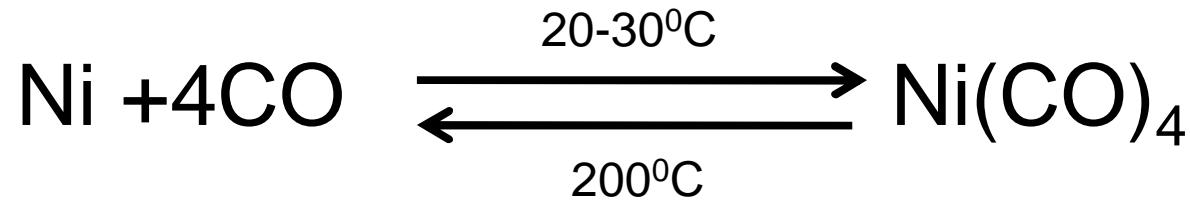
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\beta_4 \sim 10^{15}$ (квадрат)



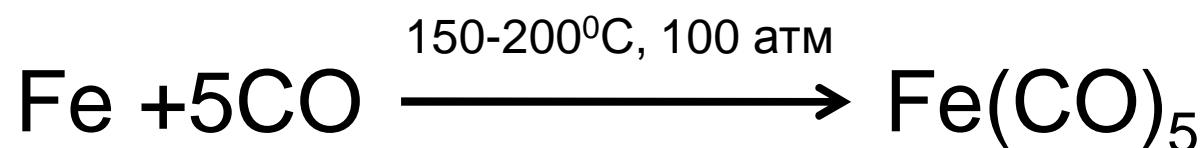
Можно дополнить
координацию до 5
и в зависимости от
природы катиона
получить разные
полиэдры



Карбонилы металлов



Тетракарбонил никеля – подвижная жидкость ($T_{пл} = 20^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 43^{\circ}\text{C}$), чрезвычайно токсичное вещество.



Пентакарбонил железа – летучая жидкость ($T_{пл} = 20^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 103^{\circ}\text{C}$), чрезвычайно токсичное вещество.

Карбонилы металлов

CO – нейтральный лиганд

донар 2-х электронов

[Cr(CO)₆]: Cr^o 3d⁵4s¹

[Fe(CO)₅]: Fe^o 3d⁶4s²

[Ni(CO)₄]: Ni^o 3d⁸4s²

Карбонилы металлов

Для комплексов с такими лигандами хорошо работает правило 18 электронов: состав этих комплексов можно «предсказать», используя представления об устойчивости электронной конфигурации инертного газа.

$$(\text{ns}^2 \text{np}^6 (\text{n}-1) \text{d}^{10} \Rightarrow 2 + 6 + 10 = 18e)$$

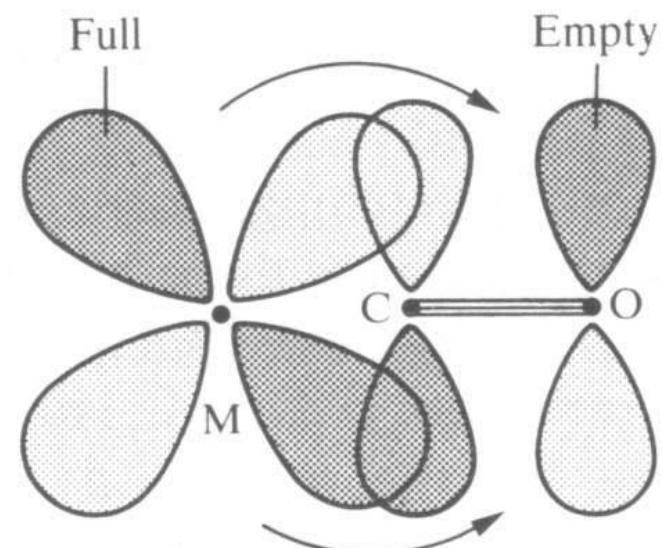
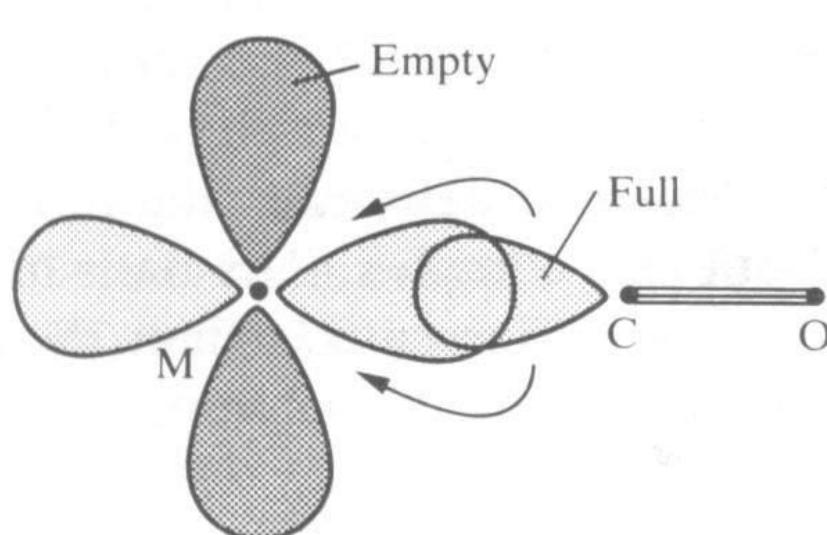
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$: $\text{Cr}^\circ 3\text{d}^5 4\text{s}^1$, $6 + 2 \times 6 = 18e$ (6 пар)

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$: $\text{Fe}^\circ 3\text{d}^6 4\text{s}^2$, $8 + 2 \times 5 = 18e$ (5 пар)

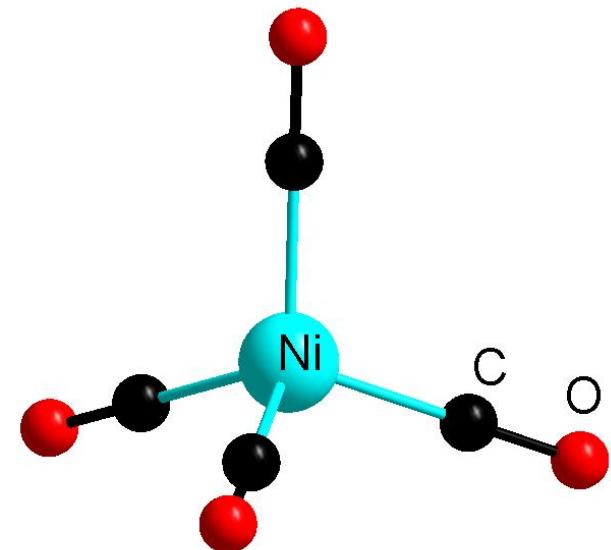
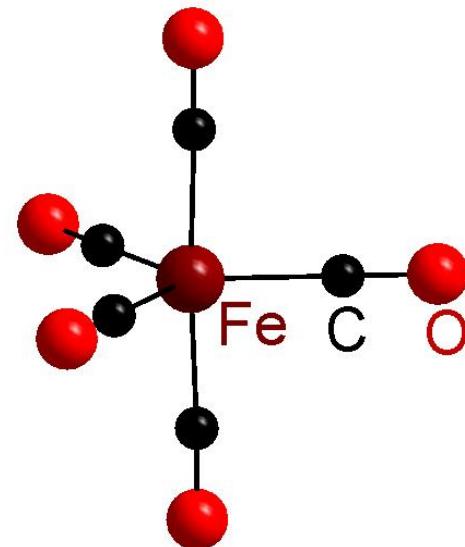
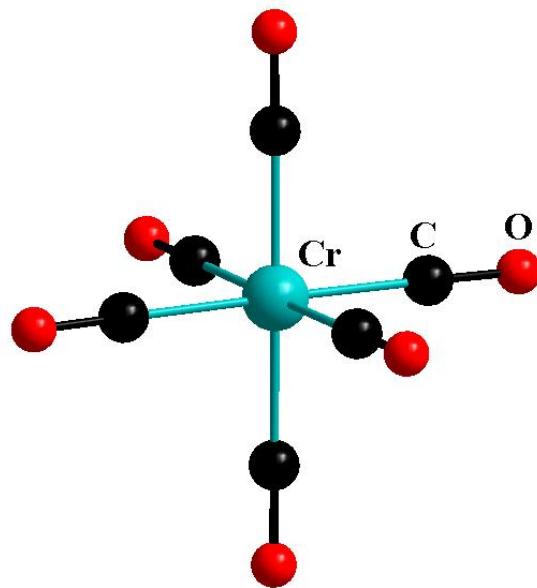
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$: $\text{Ni}^\circ 3\text{d}^8 4\text{s}^2$, $10 + 2 \times 4 = 18e$ (4 пары)

Карбонилы металлов

Некоторые лиганды, доноры электронных пар (CO , NO , PR_3 и т.д.) образуют не только σ -связи, но и принимают от M° электронные пары на вакантные π -молекулярные орбитали (дополнительное связывание).



Карбонилы металлов



Карбонилы металлов

Полиядерные карбонилы:

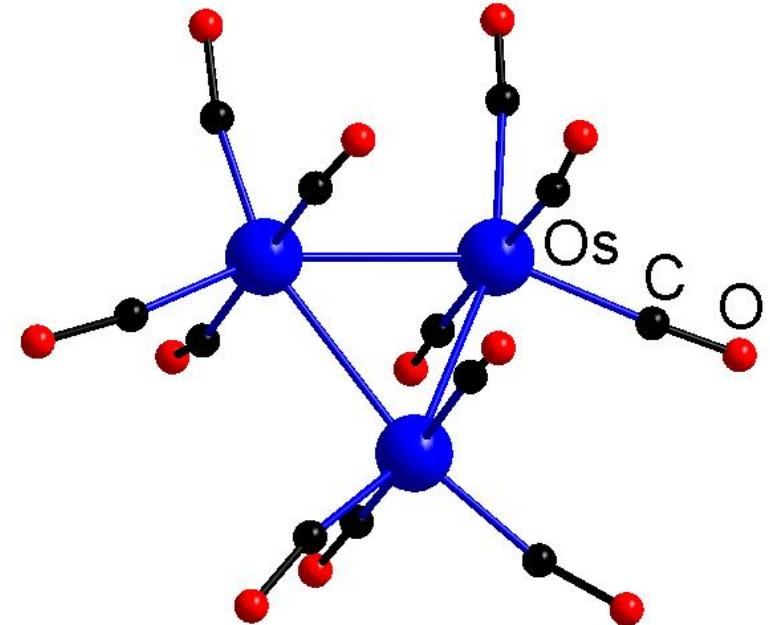
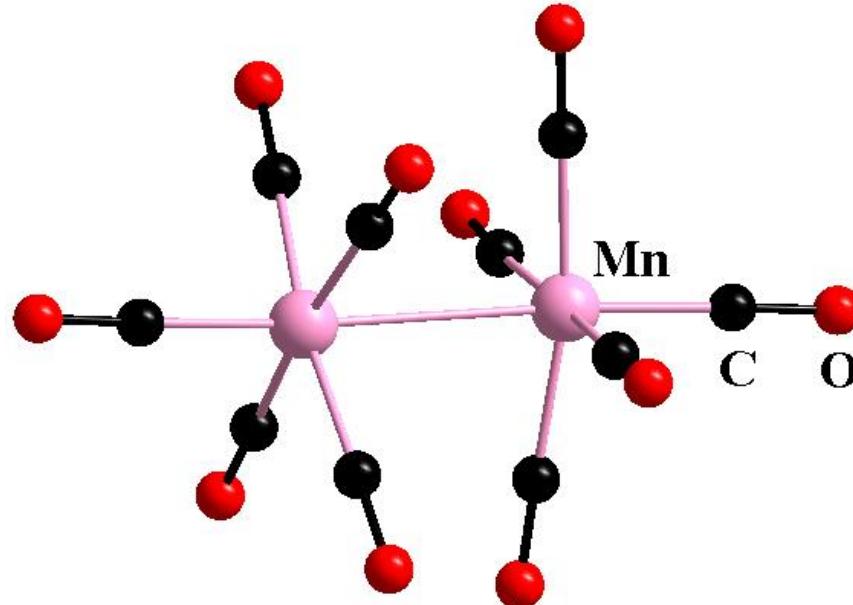
Связь М-М 2e

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$: $\text{Co}^\circ \ 3d^74s^2, \ 18 + 2 + 2 \times 8 = 36e$
(8 пар)

$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$: $\text{Fe}^\circ \ 3d^64s^2, \ 16 + 2 + 2 \times 9 = 36e$
(9 пар)

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$: $\text{Fe}^\circ \ 3d^64s^2, \ 24 + 6 + 2 \times 12 = 54e$
(12 пар)

Карбонилы металлов



$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$: $7 \times 2 + 2 \times 10 + 1 \times 2(\text{Mn}-\text{Mn}) = 36;$

$$36/2 = 18$$

$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$: $8 \times 3 + 2 \times 12 + 3 \times 2(\text{Os}-\text{Os}) = 54;$

$$54/3 = 18$$

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ



Ru Rh Pd

	Ru	Rh	Pd
В-ные эл.	4d⁷5s¹	4d⁸5s¹	4d¹⁰
Т плав., °C	2250	1966	1552
Плотность, г/см³	12,45	12,41	12,02

**Наряду с серебром и золотом, эти металлы называются
благородными (или драгоценными)
за их высокую химическую стойкость
красивый внешний вид и высокую стоимость.**

Os Ir Pt

	Os	Ir	Pt
В-ные эл.	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Т плав., °C	3040	2410	1769
Плотность, г/см ³	22,61	22,65	21,45

Оsmий и ириди́й самые «тяжелые» (плотные)
из известных элементов.

Распространенность и минералы

Содержание платиновых металлов в земной коре:

Pd – 71 место, **Pt** – 72 место, **Rh** – 75 место,
Ir – 76 место, **Ru** – 73 место, **Os** – 74 место.
(в природе 82 «стабильных» элемента)

Собственные минералы платиновых металлов практически не образуют месторождений, перспективных для промышленной разработки. Эти минералы преимущественно вкраплены в основные рудообразующие сульфидные минералы меди, никеля, железа.



JM
Johnson Matthey

N
N
НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ

КРАСЦВЕТМЕТ



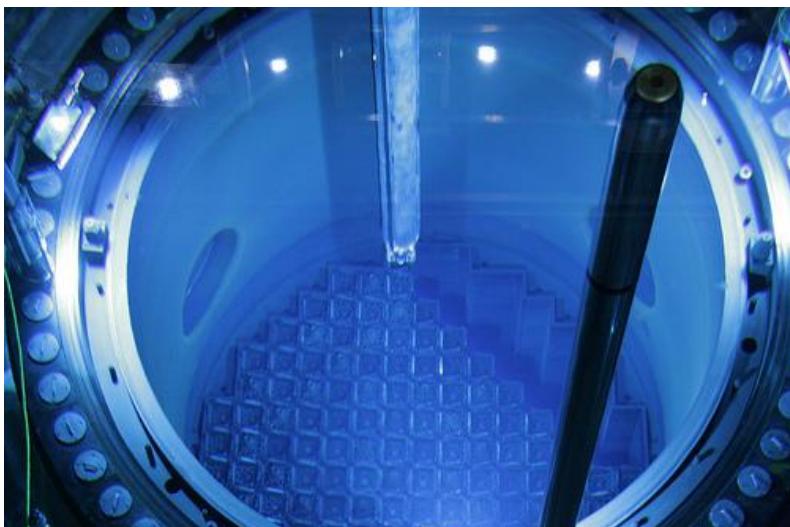


На долю вторичных источников платиновых металлов (лом, отработанные катализаторы и др.) приходится от 10 до 33% ежегодного мирового производства этих металлов.





ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОТРАБОТАННОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ (ОЯТ)



Ru, Rh, Pd

Реакторы на тепловых нейтронах (РТН)
(топливо – UO_2 (^{235}U), глубина выгорания
топлива – 33 ГВт*сут/т, 10 лет выдержки ОЯТ):
**~2,1 кг Ru, ~0,4 кг Rh, ~1,3 кг Pd в среднем на
одну тонну топлива.**

Для реакторов на быстрых нейтронах (РБН)
содержание осколочных платиновых металлов
возрастает на порядок.

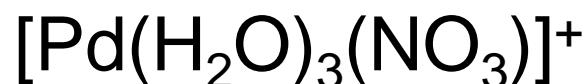
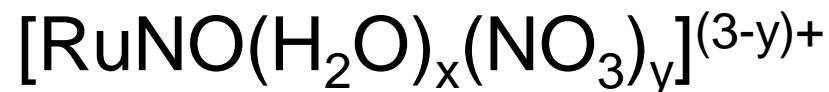
ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ОЯТ

Год	Количество облученного топлива, т.	Накопление пл. металлов в облученном топливе, т.	Мировые запасы пл. металлов, т.
2000	173000-181000	Ru: 364-381 Rh: 71-75 Pd: 218-228	Ru: 3090 Rh: 620 Pd: 6870
2030	676000-832000	Ru: 1423-1752 Rh: 280-344 Pd: 850-1047	Ru: 2870 Rh: 370 Pd: 4100

ПЕРЕРАБОТКА ОЯТ

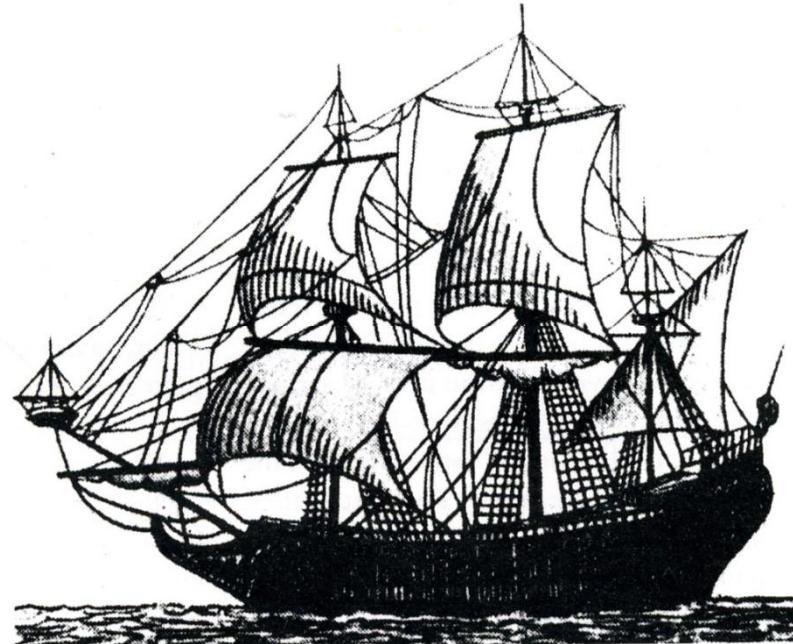
ПУРЕКС-процесс – технология переработки ОЯТ, включающая растворение отработавших ТВЭЛОв в азотной кислоте, отделение урана и плутония экстракцией в трибутилфосфате.

Формы существования Ru, Rh, Pd в азотнокислых технологических растворах:





A Spanish galleon from the 18th Century, typical of those used, among other ships, to carry platinum from New Granada to the port of Cadiz in Spain. Platinum was transported in the ship recorded in the register of gold, silver and fruits under the care of the ship's purser. In the event of attack, to avoid the danger of platinum falling into the hands of enemies, in most cases the English, it was ordered that the boxes be thrown overboard as was the usual practice with the official correspondence



Антонио де Ульоа (1716 – 1795) – испанский морской офицер, физик и математик, которого не вполне заслуженно иногда называют первооткрывателем платины. Считается, что он первым привез в Европу (в Испанию) из Южной Америки, с золотоносных месторождений Перу, образцы самородной платины. Известен же этот металл с незапамятных времен: его белые тяжелые зерна нередко находили при добывче золота.

Pt – известна давно. *Plata* – исп., серебро.



Наиболее крупные самородки Pt
найдены на Среднем Урале, самый
тяжелый - 9635 г.



Палладий (Pd) в честь астероида Паллада

Родий (Rh) от греч. ρόδον – розовый

Выделены в 1803-1804 г.г. из «сырой» платины

Уильям Гайд Волластон



Иридий (Ir) от греч. ἵριδος – радуга

Осмий (Os) от греч. οσμή – запах

Смитсон Теннант

Выделены в 1804 г. из «сырой» платины



Рутений (Ru) от лат. Ruthenia – Россия

Выделен в 1844 г. из «сырой» платины

Карл Карлович Клаус

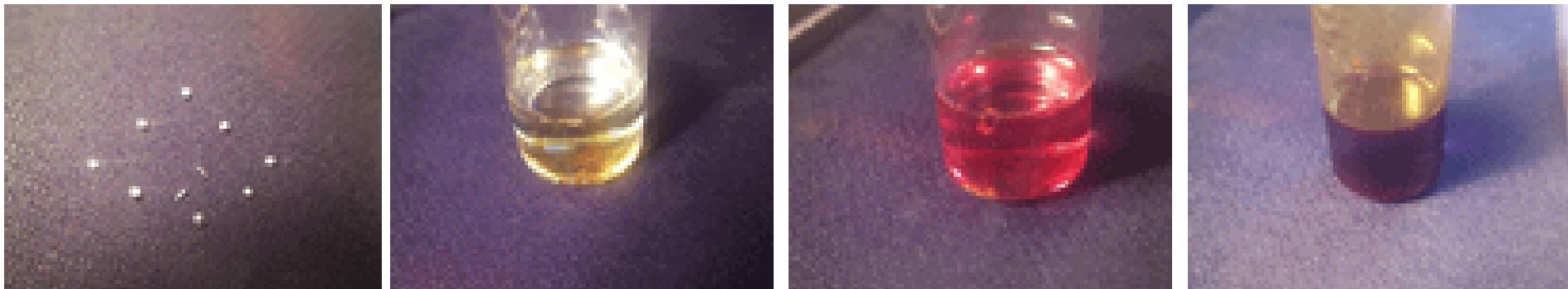
Основные степени окисления

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
0	0	0	0	0	0
(+1)		+1	(+1)	+2	+2
(+2)	(+2)	(+2)	(+2)	(+3)	(+3)
+3	+3	+3	+3	+4	+4
+4	+4	(+4)	+4	(+5)	(+5)
+6	+6	(+5)	(+5)	(+6)	(+6)
+8	+8	(+6)	(+6)		

Простые вещества

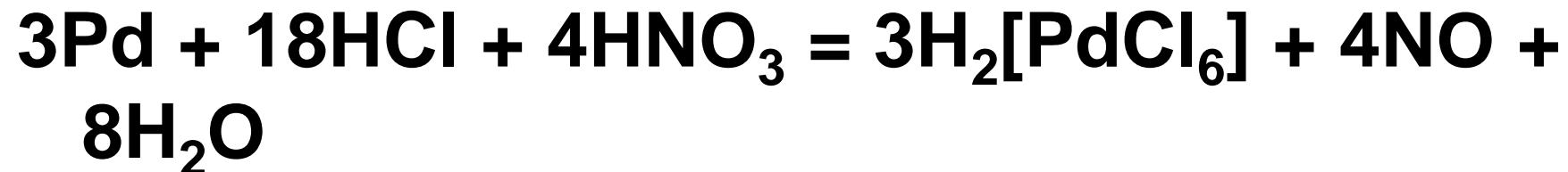
Ru, Os, Rh, Ir – не растворимы в индивидуальных кислотах и их смесях.

Pt – растворяется только в «царской водке» с образованием платинохлористоводородной к-ты



Простые вещества

Pd



при нагревании:



Простые вещества

Все платиновые металлы можно перевести в растворимое состояние:

1. окислительным щелочным плавлением ($T=500-700^{\circ}\text{C}$)



2. гетерофазным хлорированием ($T=600-900^{\circ}\text{C}$):



Pd хорошо растворяет водород:

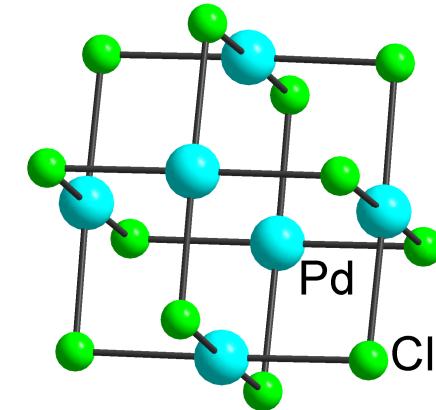
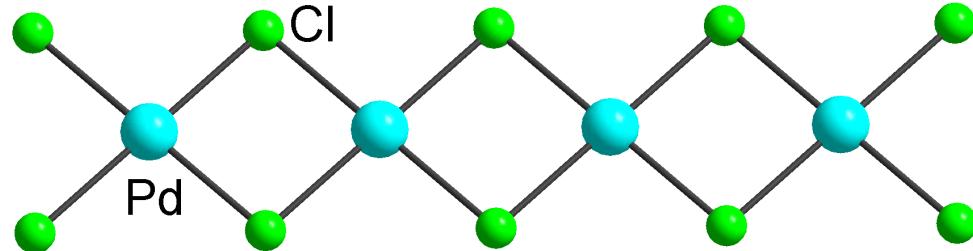
1 объём губчатого Pd растворяет 900 объёмов H_2
(возможно, в атомарном виде) - водородные
мембранны, катализаторы топливных элементов,₁₉

Pd(II) и Pt(II)

Простые соединения менее характерны, чем комплексные.

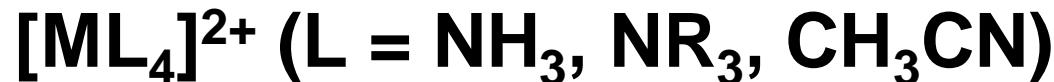


Платина устойчива к действию O_2



Комплексы Pd(II) и Pt(II)

Доминируют квадратные комплексы.

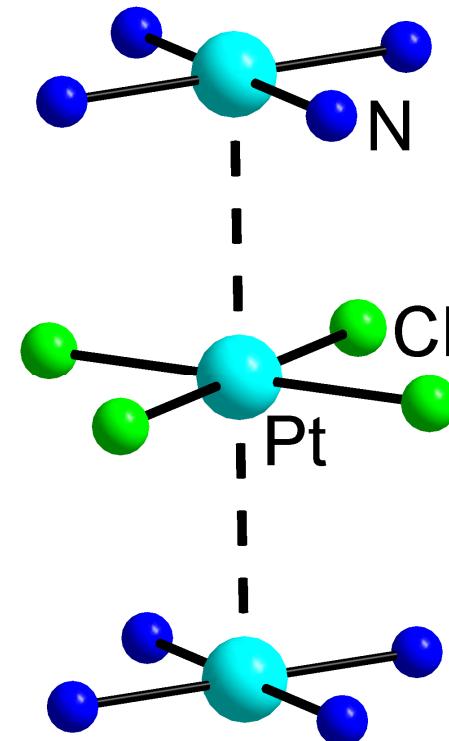


Зеленая соль Magnusa:



Бесцветный $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ и

розовый $[PtCl_4]^{2-}$



Pd(IV) и Pt(IV)

Галогениды Pd: PdF_4 и (PdF_3 - $\text{Pd}^{\text{II}}[\text{Pd}^{\text{IV}}\text{F}_6]$)



Галогениды Pt: PtX_4 (X = F, Cl, Br, I)



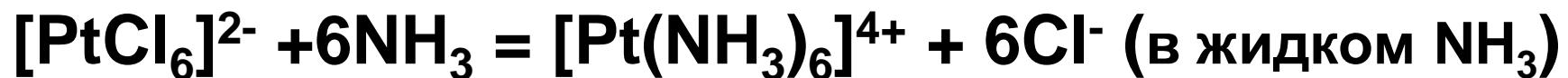
Оксиды – только PtO_2 или $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



Комплексы Pd(IV), Pt(IV)

Множество термодинамически стабильных и кинетически инертных октаэдрических комплексов.

Например синтезирован весь ряд от



Характерны реакции окислительного присоединения:



Комплексообразование стабилизирует Pd^{4+} :

PdCl_4 – не существует при комнатной Т



Pt(V) и Pt(VI)

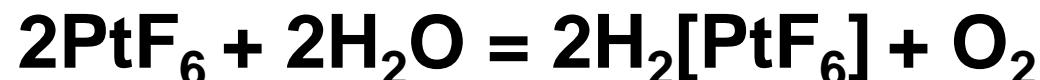


– при 200°C и повышенном давлении фтора;
молекулярная структура,

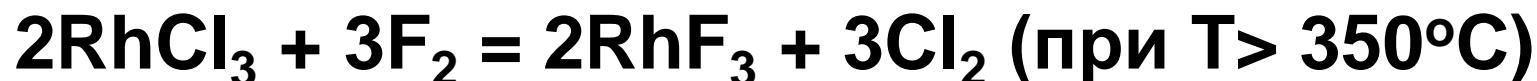
темно-красное вещество, Тпл= 61°C, Тк = 69°C

Сильнейший окислитель:

окисляет инертный газ ксенон и дикислород

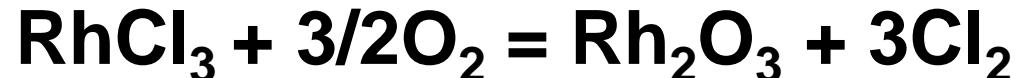


Соединения Rh(III) и Ir(III)



Коммерческие препараты – $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (темно-красный) и $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (темно-зеленый).

Оксиды получают косвенным путем, поскольку металлы устойчивы к нагреванию в кислороде



Ir_2O_3 – в чистом виде не получен

Rh_2O_3 – хорошо охарактеризован

Комплексы Rh(III) и Ir(III)

Известно очень много комплексов, в основном октаэдрические и кинетически инертные.

Нитритные комплексы широко используются при получении и очистке родия:



неблагородные металлы выпадают в осадок в виде гидроксидов

$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ – хорошо растворим

$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ – плохо растворим

Особенности Ru и Os

Os(VIII) OsO₄, молекулярная решетка T_{пл}=40°C, T_к= 130°C

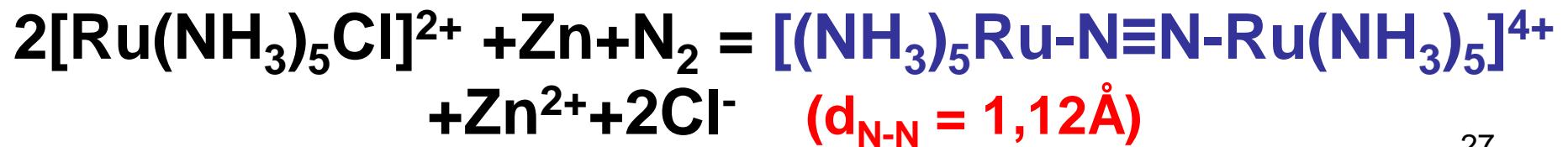
Ru(VIII) RuO₄, молекулярная решетка T_{пл}=25°C, T_к= 130°C

Os + 2O₂ = OsO₄ (при T > 300°C, медленно уже 20°C), очень устойчив

RuO₂ + 2NaIO₄ = RuO₄ + 2NaIO₃ неустойчив, разлагается при 180°C со взрывом

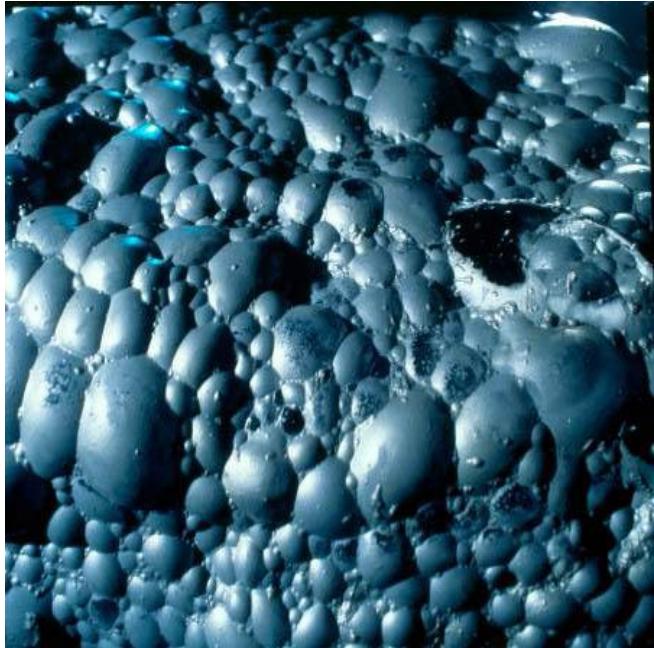


Химическая фиксация азота:



Оценка мировых запасов платиновых металлов – 56 тысяч тонн

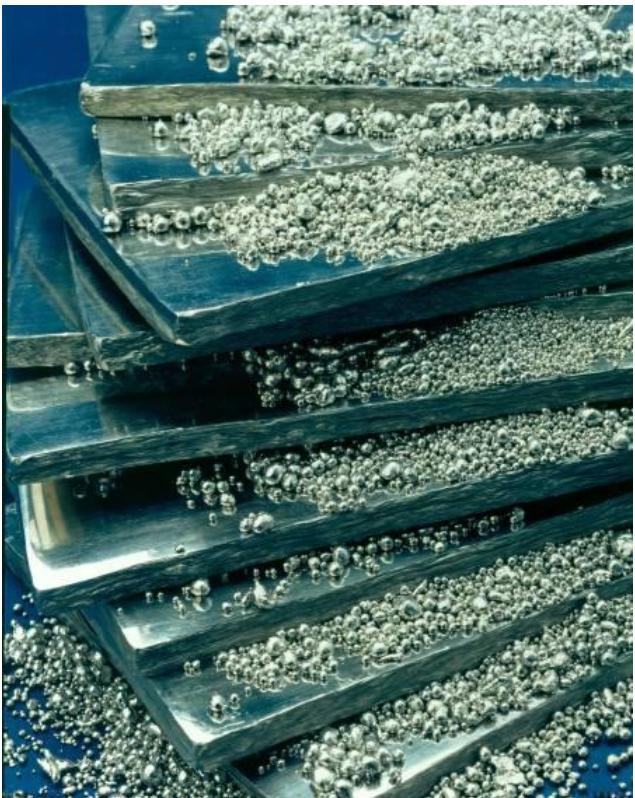
**В мире ежегодно добывается 433 тонны (2010)
платиновых металлов
по сравнению с 2500 тоннами золота**



Пенная флотация – один из способов извлечения платины из руды



Флотационные ячейки
на комбинате Норильский никель

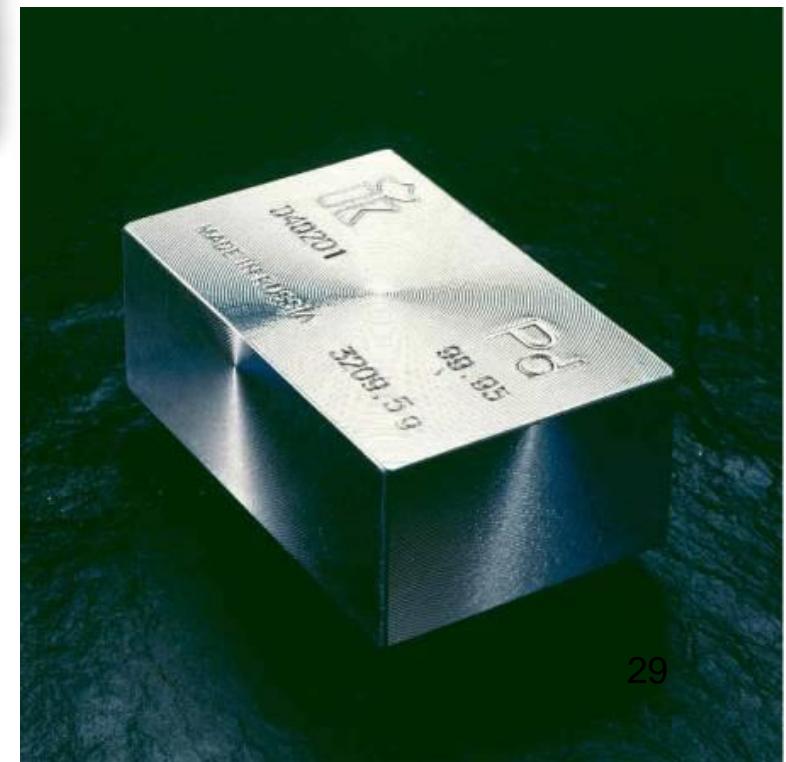


ЮАР – 57% мирового производства платиновых металлов



1 Troy Ounce = 31,1 грамм

Россия – лидер по производству палладия (до 50%)



ЦЕНЫ НА ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Rh – 76 \$ за 1 грамм

Pt – 56 \$ за 1 грамм

Pd – 25 \$ за 1 грамм

Ir – 34 \$ за 1 грамм

Ru – 6 \$ за 1 грамм



Au – 47 \$ за 1 грамм



[Platinum 2010 Interim Review](#)

30

Структура потребления платиновых металлов в 2010 году

ПЛАТИНА (187 тонн)

40% - автокатализаторы
32% - ювелиры
6% - инвестиции
6% - химия
5% - стекловарение
4% - медицина

ПАЛЛАДИЙ (203 тонн)

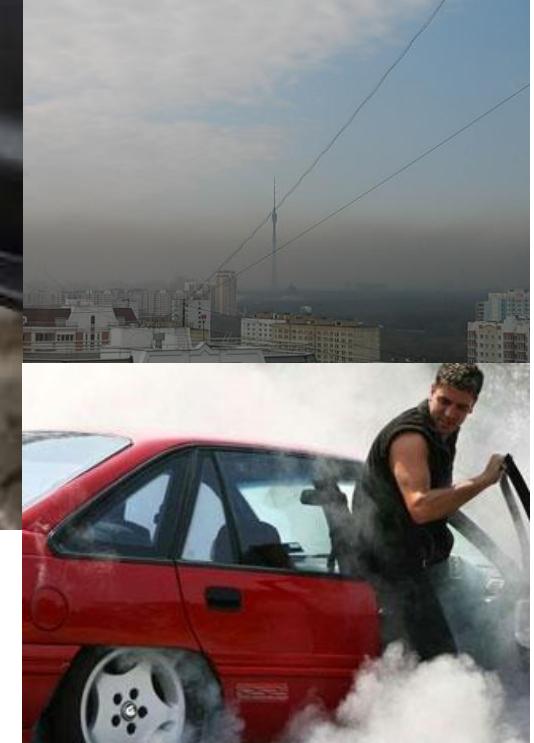
58% - автокатализаторы
16% - электротехника
8% - инвестиции
7% - ювелиры
7% - стоматология
4% - химия

РОДИЙ (17 тонн)

83% - автокатализаторы
8% - химия
4% - стекловарение

КАТАЛИЗ

дожигатели выхлопных газов



CO, NO_x, "CH"

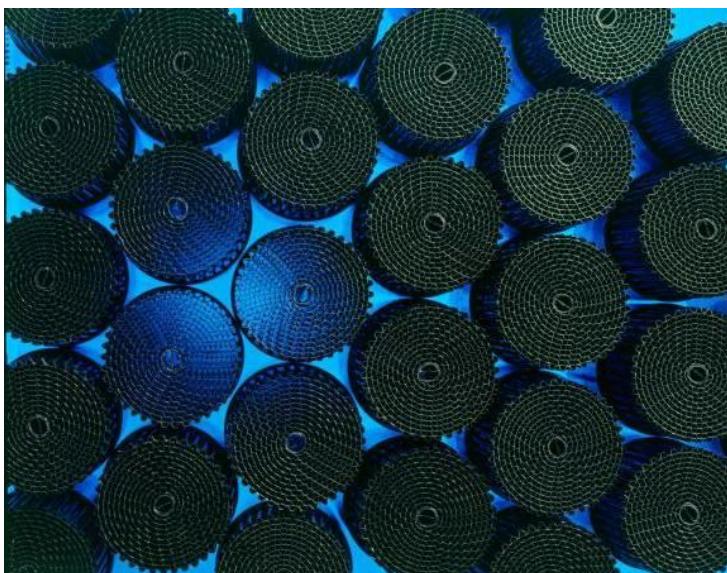
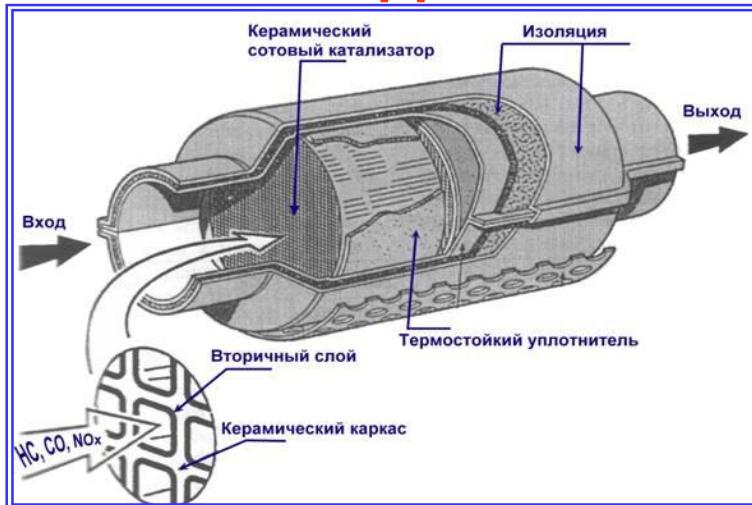
theage.com.au -> novostey.com





КАТАЛИЗ

ДОЖИГАТЕЛИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ



Окисление:



Восстановление:



КАТАЛИЗ

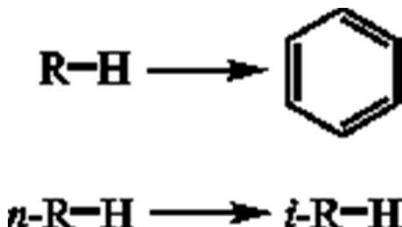
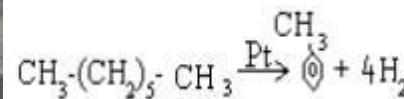
дожигатели выхлопных газов



КАТАЛИЗ

нефтехимия

Каталитический риформинг - это каталитическая ароматизация тяжелых бензинов с целью повышения октанового числа. ([платина](#), [платина-рений](#))



платиновая сетка
производство
азотной кислоты

Ювелирная промышленность

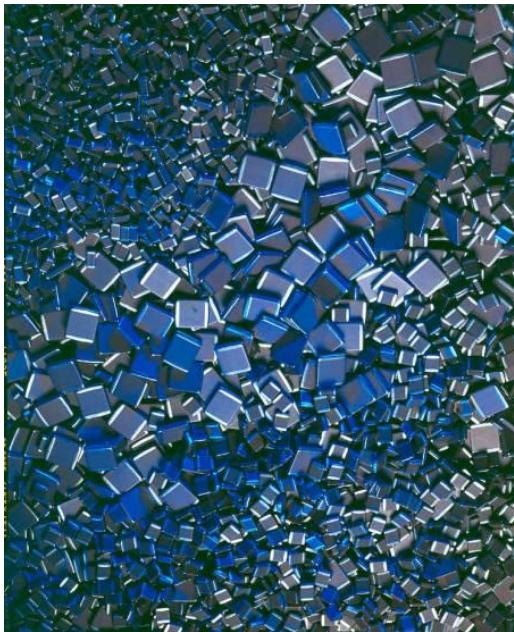


Платина не изнашивается и является надежной оправой для драгоценных камней. Многие знаменитые драгоценные камни оправлены в платину, например, бриллиант Кох-и-Нор в Британской короне.

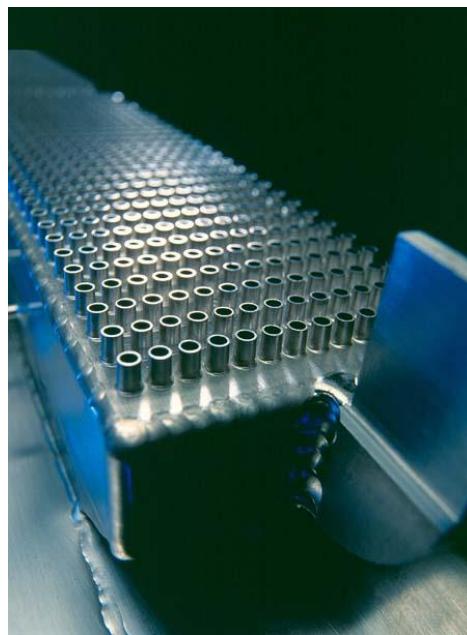




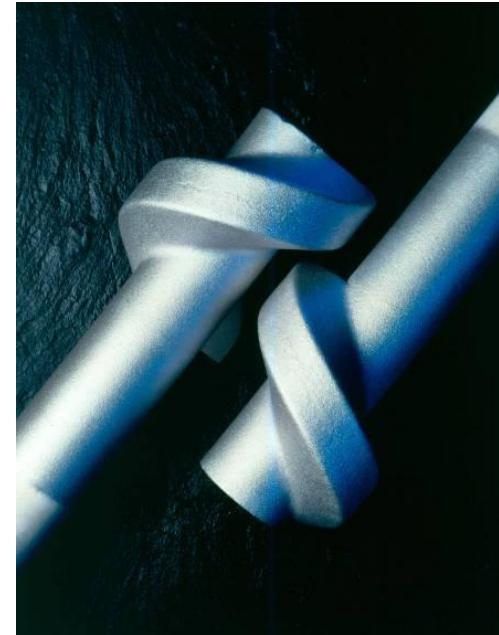
Промышленность



**Палладиевые
конденсаторы**



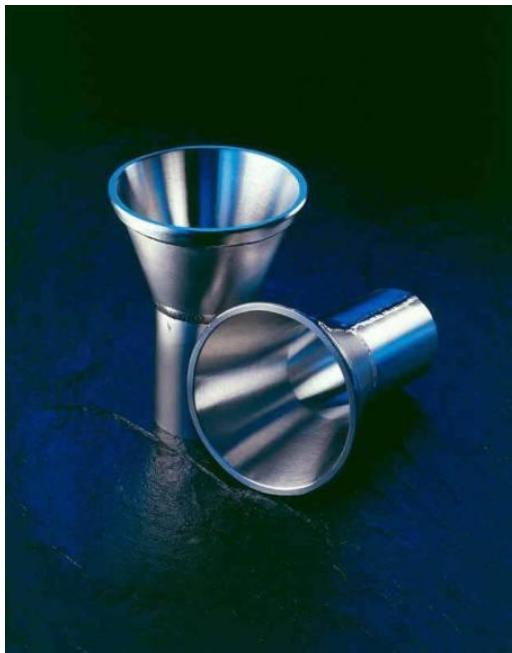
**Платино-родиевые
фильтры**



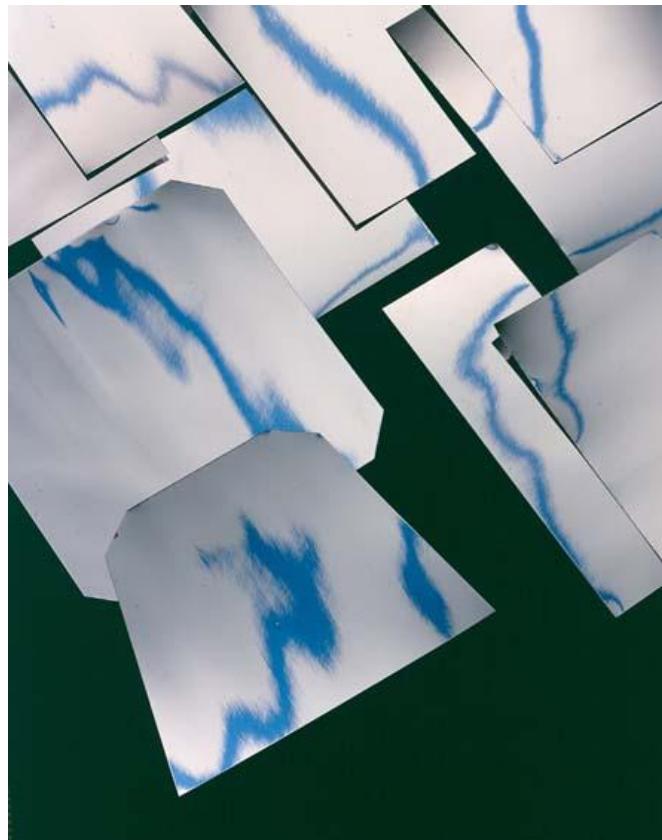
**Платинированные
мешалки**

Платина – конструкционный материал стекловаренных печей для производства высококачественного оптического стекла. Из платины и ее сплавов изготовлены фильтры для получения стекловолокна, и электроды в электролизных аппаратах, лабораторная посуда и оборудование, кислото- и жароупорная аппаратура химических заводов. Несмотря на высокую стоимость, применение платинового оборудования оправдывает себя, так как позволяет получать высококачественные стекла для микроскопов, биноклей и других оптических приборов. Значительное увеличение потребления платины в стекольной промышленности связано с расширением производства стекла для жидкокристаллических дисплеев.

Промышленность



Иридиевые
вороны



Родиевая фольга для
производства зеркал



Иридиевый тигель

Платина применяется в точных приборах. Из тонкой платиновой проволоки делают термометры сопротивления. Широко используются и термопары из платино-родиевых сплавов.

Промышленность



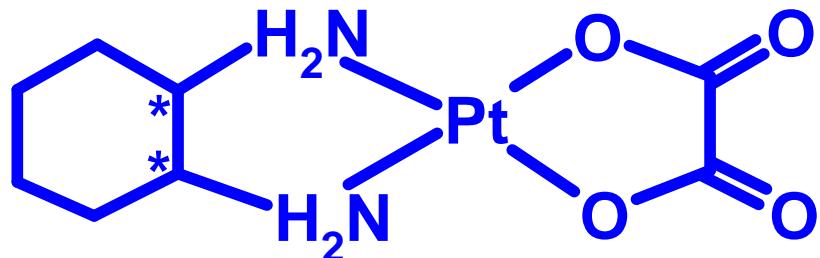
Платиновые тигли



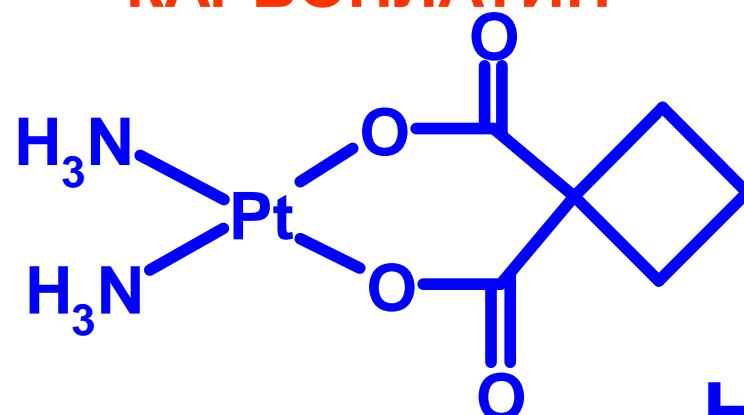
Медицина



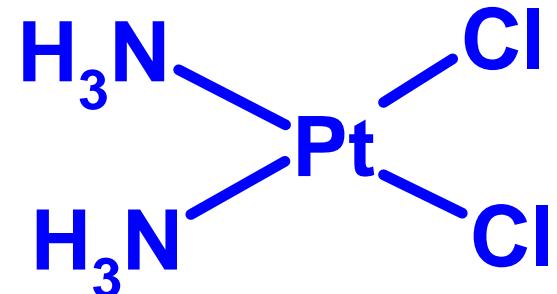
ОКСАЛИПЛАТИН



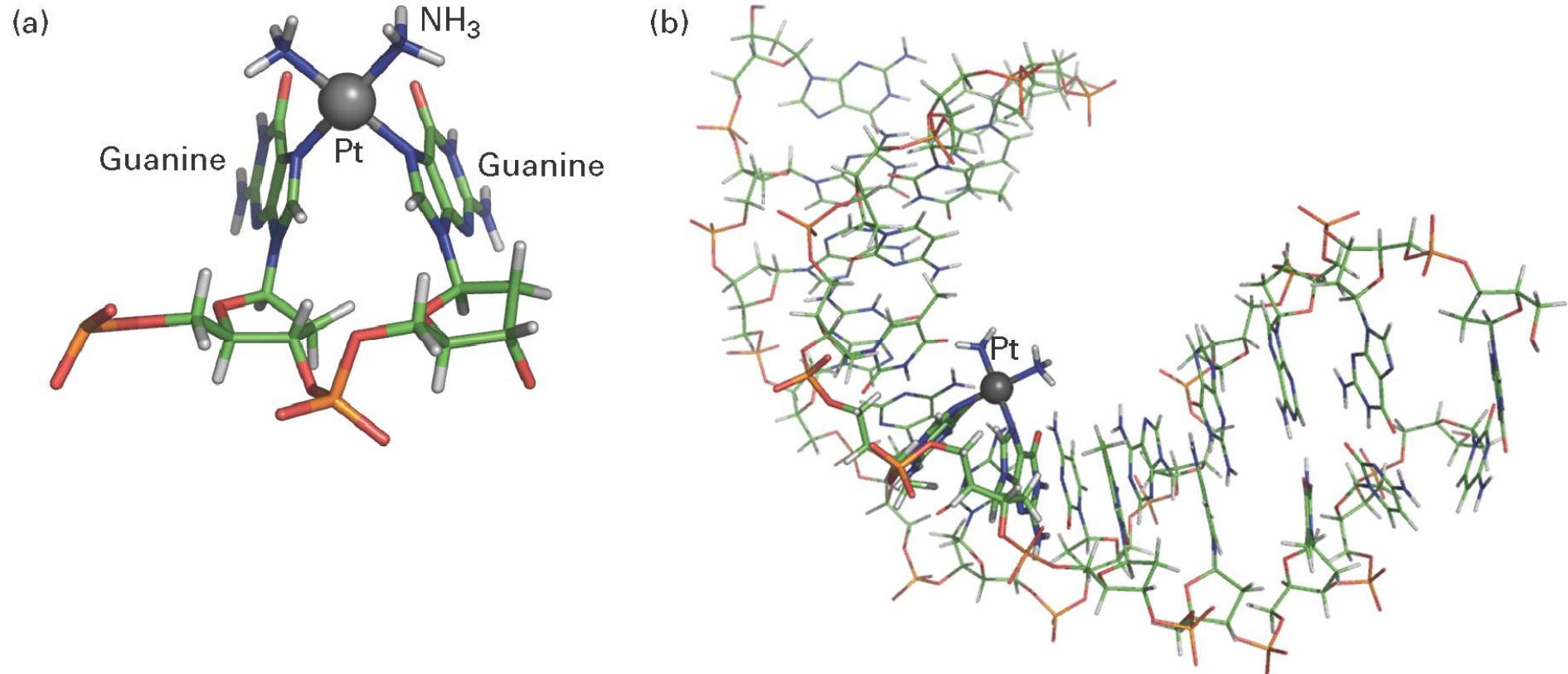
КАРБОПЛАТИН



ЦИСПЛАТИН

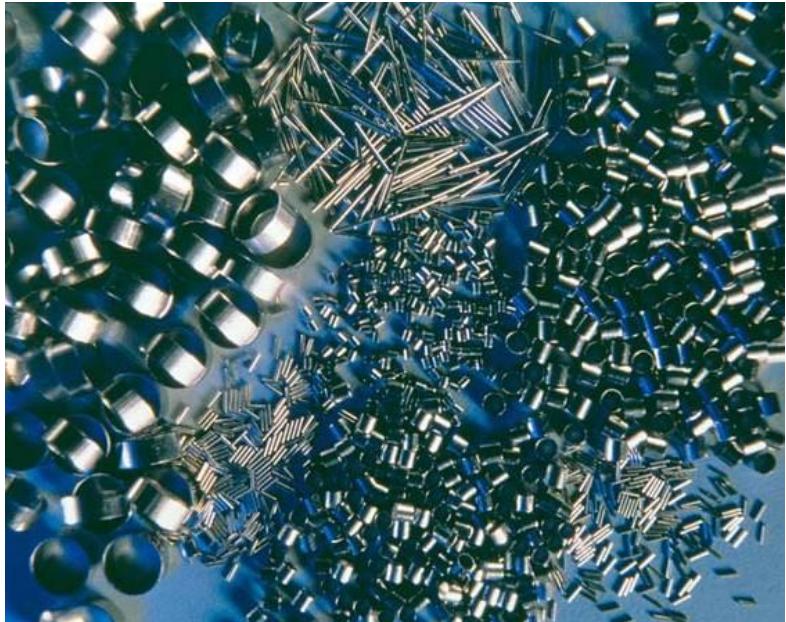


Взаимодействие цисплатина с ДНК



Действие основано на том, что соединение образует комплекс с гуанином, входящим в состав ДНК, тем самым подавляя репликацию. При этом происходит замедление роста опухолевых клеток.

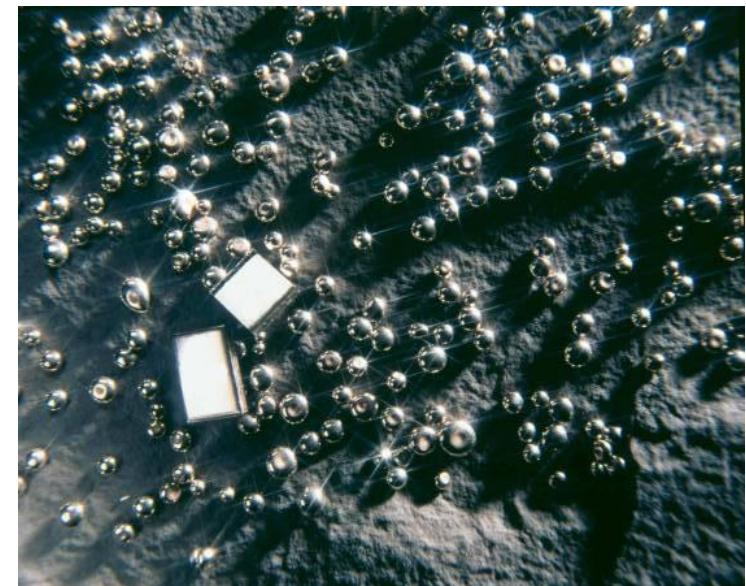
МЕДИЦИНА



Платиновые изделия
для лечения болезней
сердца



Медицинская платиновая проволока



Стоматологический сплав
₄₄
на основе палладия

**академик
Черняев
Илья Ильич**



1893-1966

И.И. Черняев избран в 1943 году действительным членом АН СССР; член-корреспондент АН СССР с 1932г.

Окончил Петроградский университет (1915 г.). В 1945-1966 годах профессор и заведующий лабораторией химии комплексных соединений кафедры неорганической химии Химического факультета. С 1941 по 1962 - директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Основные труды посвящены химии и технологии платиновых и трансурановых элементов. Установил закономерность транс-влияния, которая определяет реакционную способность координационных соединений (направление и механизм реакций внутрисферного замещения комплексов платиновых металлов). Предложил промышленные методы получения платины, осмия и рутения.

Лауреат Государственных премий СССР (1946, 1949, 1951, 1952 гг.). Кавалер 4 орденов Ленина.



**«Будет атомная война
или ее не будет,
все равно мы будем заниматься
платиновыми металлами.»**

академик Илья Ильич Черняев
(V Всесоюзное совещание
по анализу благородных металлов,
сентябрь 1960 г.)





Термопары платина-родий и др., в качестве очень эффективного и долговечного измерения высоких (до 2200°C) температур нашли широкое применение сплавы родия с иридием (например ИР 40\60).

Главная подгруппа VIII группы периодической системы

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Эл.конфигурация	$1s^2$				ns^2np^6	
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8
Энергия возбуждения электрона на уровень $(n+1)s$, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
I₁, эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения I₁ слишком велики, чтобы затраты энергии на образование кationа Э⁺ были компенсированы энергией, выделяющейся при образовании обычной химической связи ($\approx 4\text{-}9$ эВ).

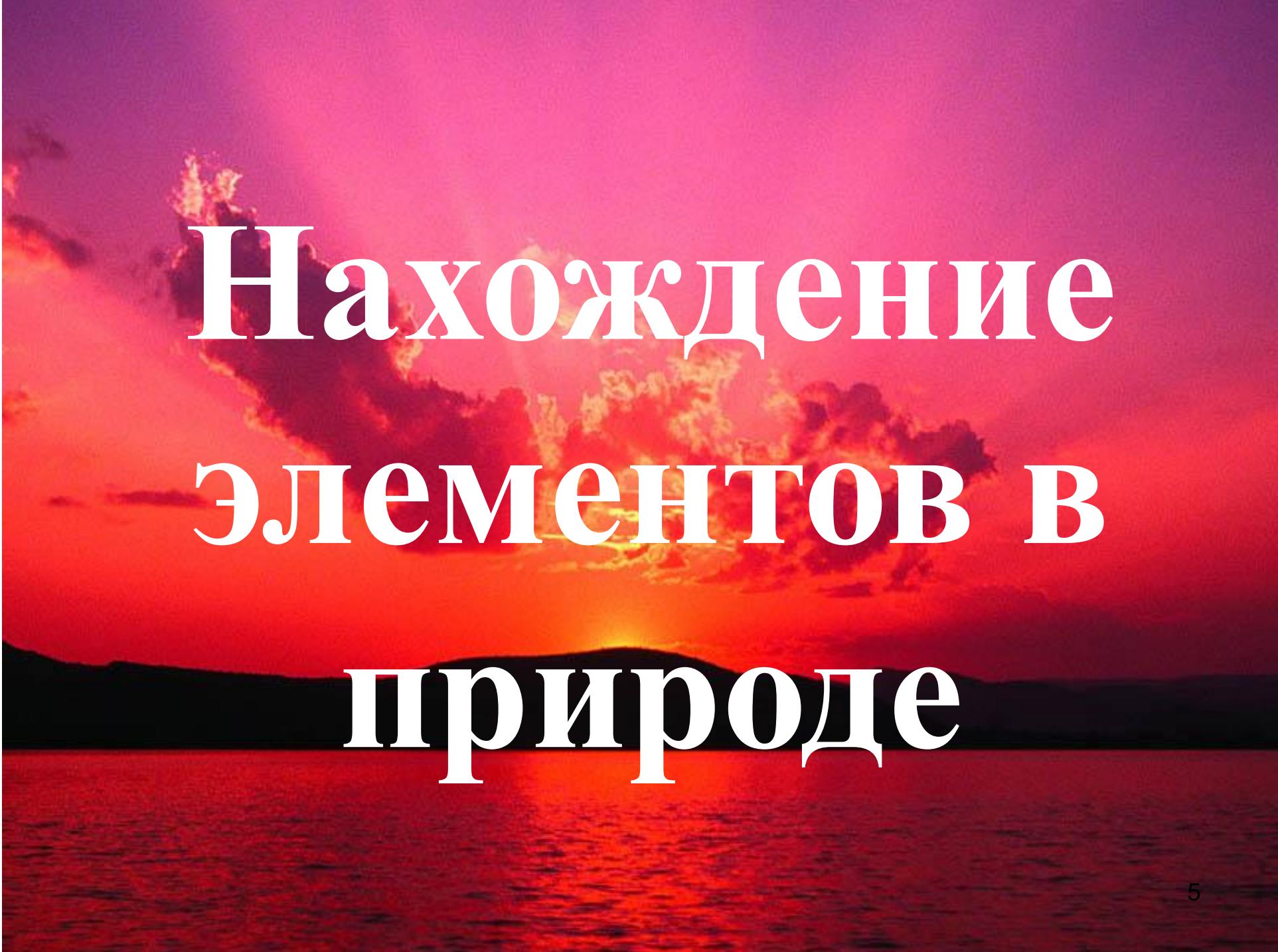
Образование кationов инертных газов возможно в условиях физического эксперимента (Электрический разряд, ускоритель, ядерная реакция).

Например: α-частица - ${}^4_2\text{He}^{2+}$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энергия возбуждения электрона на уровень (n+1)s, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

Энергия возбуждения также велика, но уже сравнима с энергией некоторых ковалентных связей. Например: в N_2 энергия связи $E_{\text{св}} \sim 9.5$ эВ.

Вывод: Для благородных газов следует ожидать образование преимущественно ковалентных соединений.



Найдение элементов в природе

В небольших количествах инертные газы присутствуют в природных горючих газах , в горных породах, в растворённом виде — в воде, нефти.

1. При нормальных условиях 1 м³ воздуха содержит около 9,4 л инертных газов. В воздухе наиболее распространён Ar (0,93 % по объёму).
2. В природных газах наиболее распространен He (на плато Колорадо (США) располагаются газовые месторождения с содержанием гелия до 10% и запасами 40-60 млн. м³ гелия).

В природе инертные газы образуются в результате различных ядерных реакций. Часть инертных газов имеет космогенное происхождение.

Источником получения Rn служат радиоактивные препараты урана, He — природный горючий газ; остальные инертные газы получают из воздуха.



**Химия
ИНЕРТНЫХ
газов**

Соединения включения – клатраты (*clatratus* - греч. закрытый решеткой)

Построены по принципу гость - хозяин.

Хозяин (вода тв., фенол, гидрохинон и др.) – соединение, в кристаллической решетки которого имеются полости, подходящие по размеру для "гостей" – атомов инертных газов.

КЛАТРАТЫ

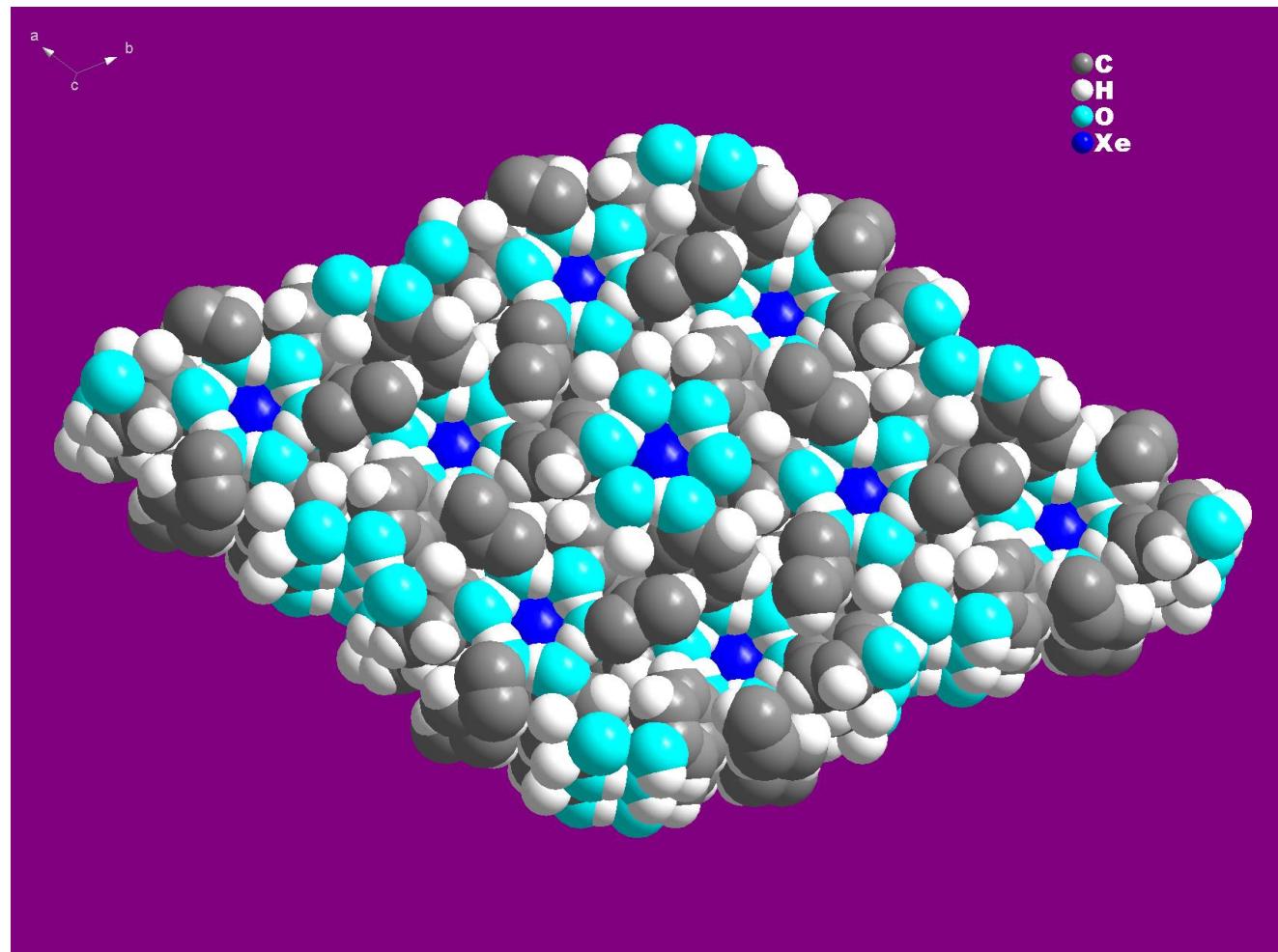
При кристаллизации "хозяина" в атмосфере "гостя" последний занимает эти полости, образуя соединение включения, атомы гостя связаны с хозяином чисто ван-дер-ваальсовыми связями.

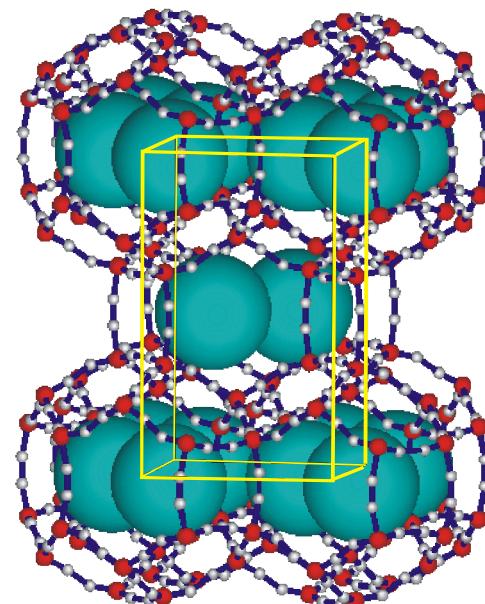
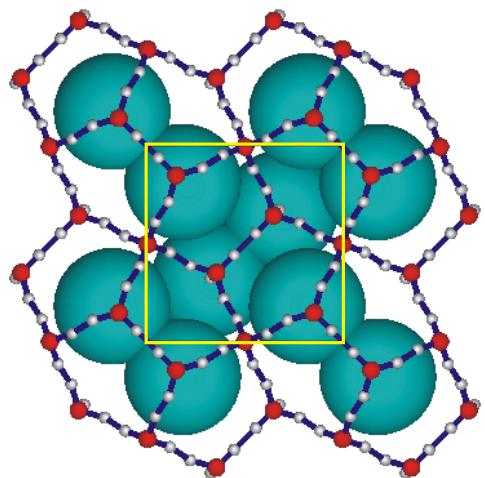
КЛАТРАТЫ

Первые клатраты были получены в 1896 г. французским ученым Вийяром. Замораживая воду в присутствии Ar, он получил соединения состава Ar·6H₂O.

Позднее Б.А. Никитиным были получены: Э·6H₂O для Э = Ar, Kr, Xe и Rn. А также: Ar(Kr)·3C₆H₅OH и Xe·6C₆H₅OH

Клатрат гидрохинона с ксеноном





Тетрагональная структура IV гидрата $\text{Ar} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ячейка выделена желтым цветом), атомы молекулы воды изображены маленькими шариками, Н-связи - палочками (модель Дрейдинга)
а) проекция ab
б) фрагмент структуры.

КЛАТРАТЫ



Синтезирован в
ИНХ СО РАН в
1999 г.

Дядин Ю.А.
Манаков А.Ю.

Соединения с ковалентными связями Хе–Э

Способность инертных газов к образованию химических соединений открыта сравнительно недавно.

**В настоящее время лучше изучена химия ксенона (Xe),
хуже криптона (Kr) и радона (Rn).**

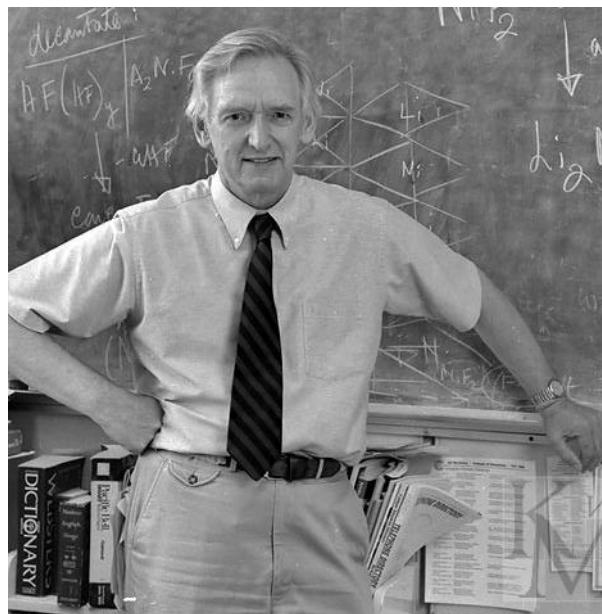
**Kr - более инертен по сравнению с ксеноном,
Rn - радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп
 ^{222}Rn имеет период полураспада - 3.825 дней.**

Соединения ксенона

Ксенон - первый разрушил миф о химической инертности благородных газов.

Первые соединения получены

Нилом Бартлеттом (Nil Bartlett) в 1962 году



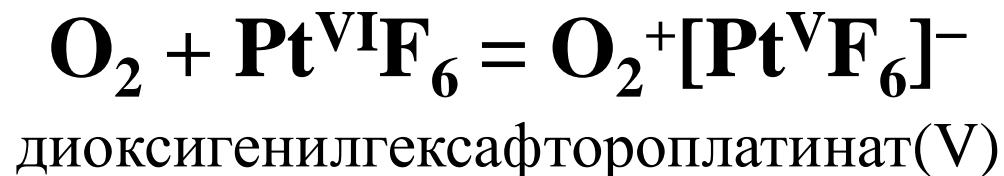
БАРТЛЕТТ Нил - английский и американский химик-неорганик. Учился химии в Кингз-колледж, Дарем (Англия), где получил докторскую степень. Основные труды — по химии соединений с атомами в необычных степенях окисления. Он первым (в июне 1962 г.) синтезировал истинное химическое соединение инертного газа — гексафторплатинат ксенона XePtF_6 .

Соединения ксенона

Изучая реакцию



Бартлетт установил, что в ней образуется соль катиона диоксигенила O_2^+ :



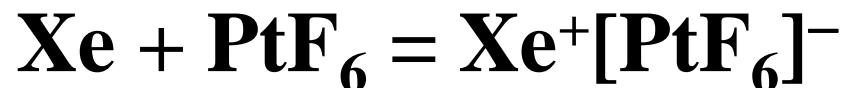
Соединения ксенона

Далее он обратил внимание на то, что потенциал ионизации дикислорода и ксенона очень близки по значению:

$$I(O_2) = 12.2 \text{ эВ}$$

$$I(Xe) = 12.1 \text{ эВ}$$

Вместо кислорода в реакцию был введен ксенон:



Xe - бесцв. газ

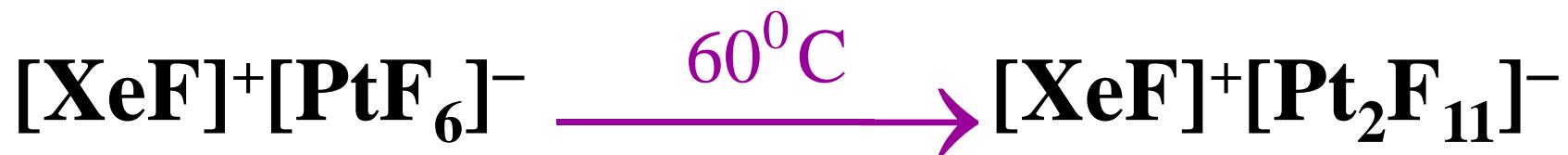
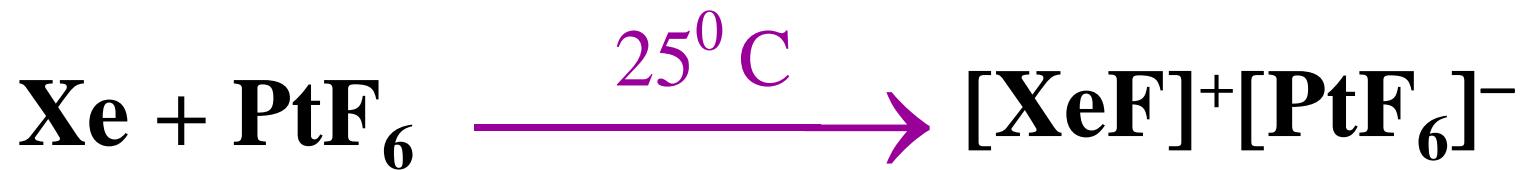
PtF₆ - темно-красный газ

Xe[PtF₆] - желтый порошок

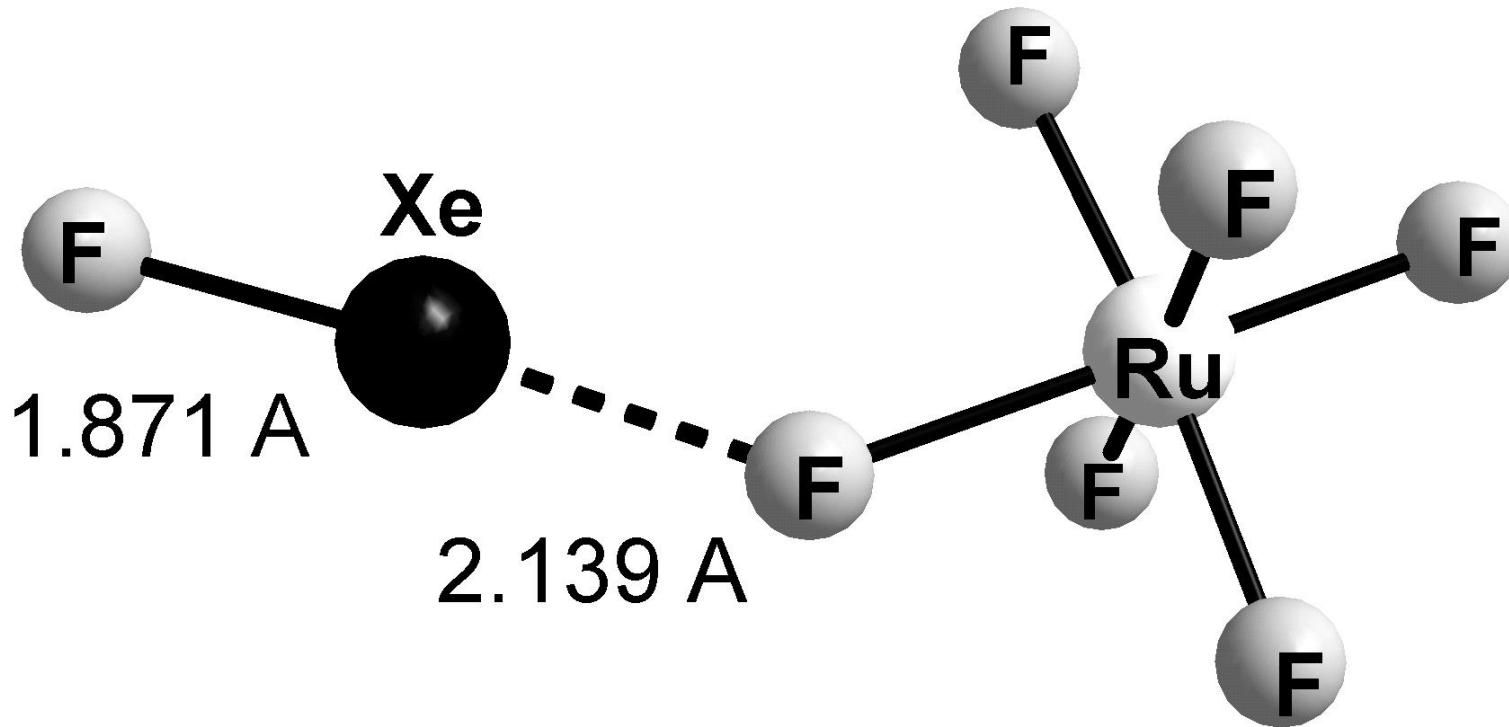
Это было первое сенсационное сообщение
о соединениях ксенона.

Соединения ксенона

Позднее были уточнены строение и состав этой соли. на самом деле (в соответствии с нашим начальным выводом о предпочтительности ковалентных соединений) в ней имеется катион с ковалентной связью Xe-F:



Соединения ксенона



Аналогичные соединения получены для целого ряда переходных металлов и элементов главных подгрупп. Например: $[XeF]^+[RuF_6]^-$. Кроме $[XeF]^+$ существуют и другие катионы типа $[Xe_xF_y]^+$

Фториды ксенона

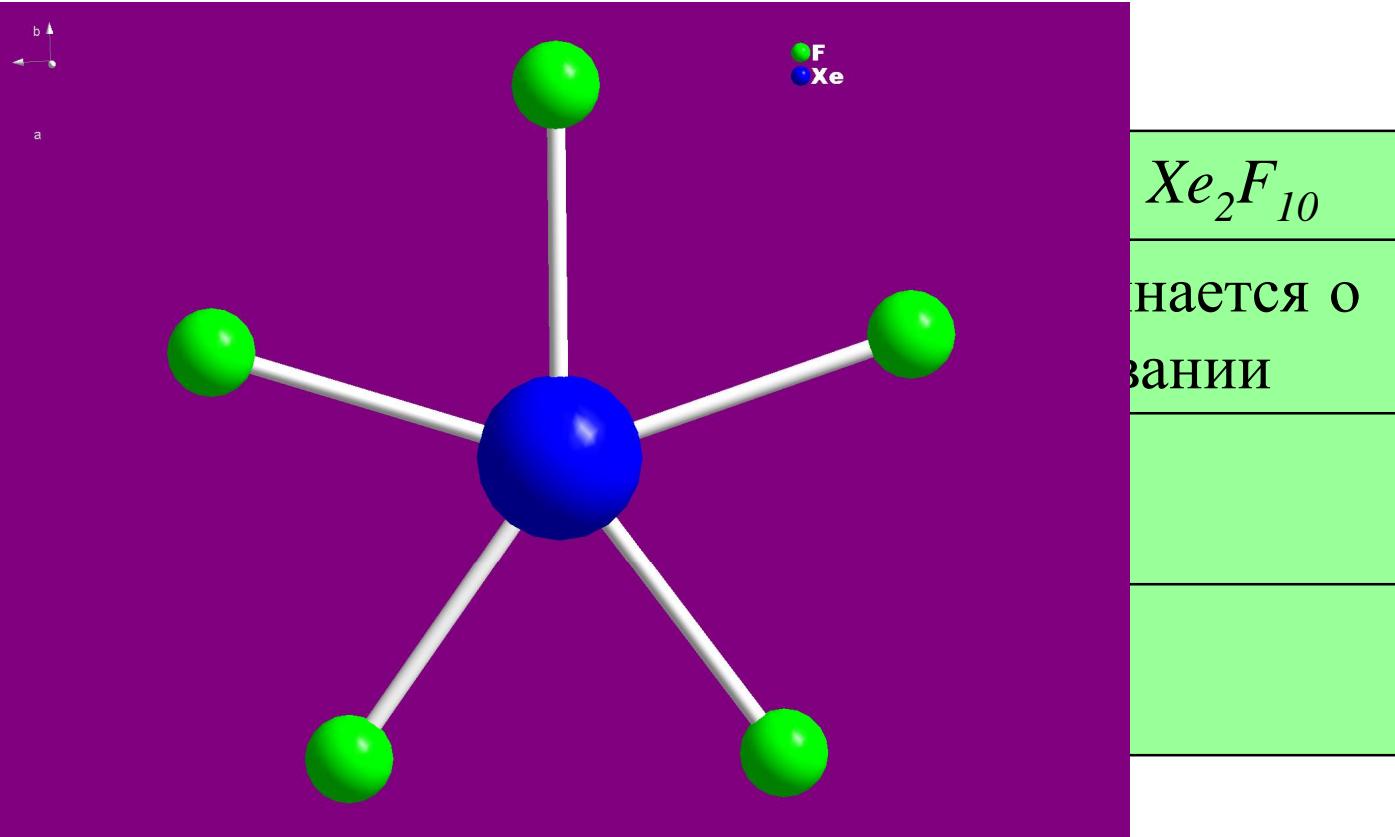
На сего



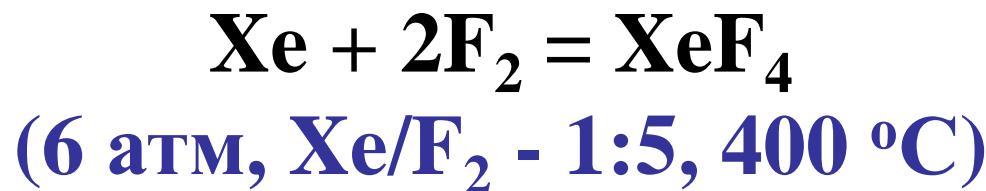
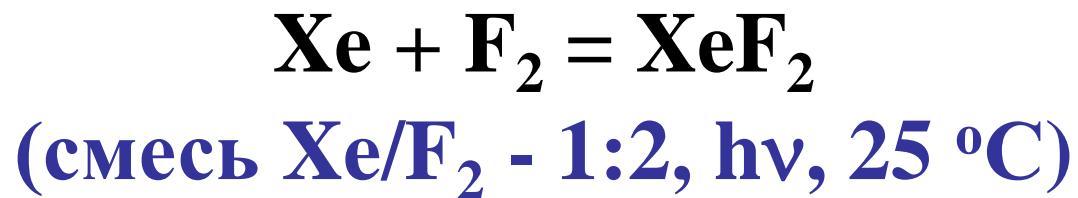
бесцв

$T_{\text{пл}} = 129$

линейна



Методы синтеза фторидов ксенона



Химические свойства фторидов ксенона

Окислительные свойства: сильные окислители



$$E^\circ = + 2.64 \text{ В}$$

при комнатной температуре



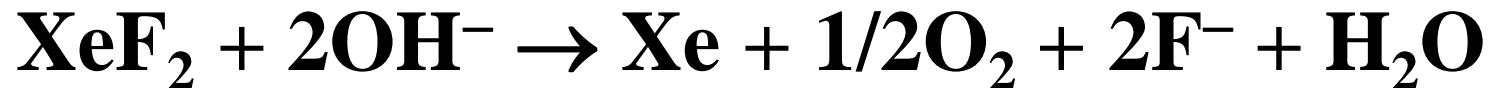
Взаимодействие с водой

XeF₂

Растворимость в воде при 0 °C - 0.15 М.

Медленно гидролизуется в воде и кислой среде.

В щелочной среде быстро реагирует:



Взаимодействие с водой

XeF₄

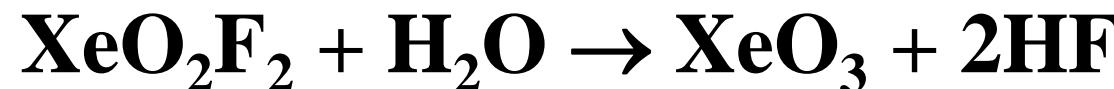
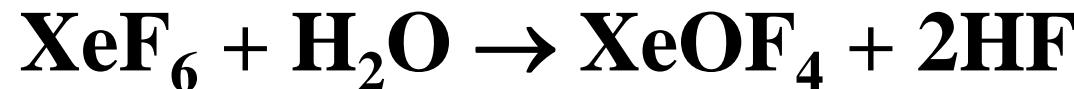
чрезвычайно чувствителен даже к следам воды (например, в воздухе), требуется тщательная защита), гидролиз сопровождается диспропорционированием:



Взаимодействие с водой:

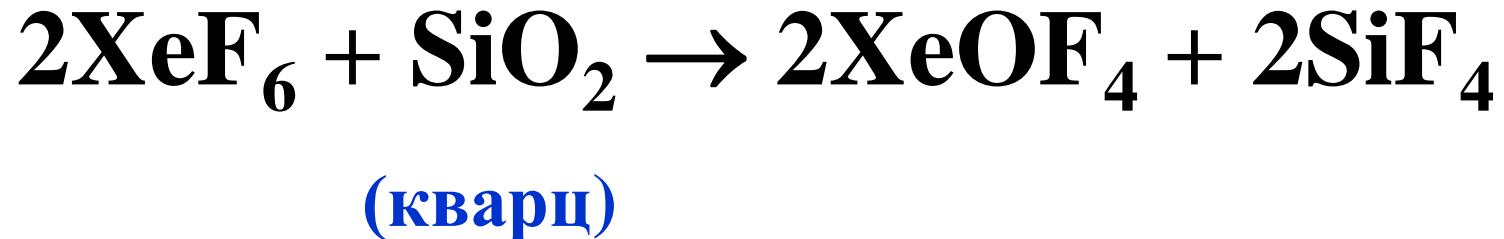


также очень чувствителен к влаге, но гидролизуется ступенчато без изменения степени окисления:



Взаимодействие с SiO₂

**Это метод получения кислородных соединений.
Эксплуатируется высокое сродство кремния к
фтору:**



Взаимодействие с фторидами других элементов, образование ксенон-фтор кationов:

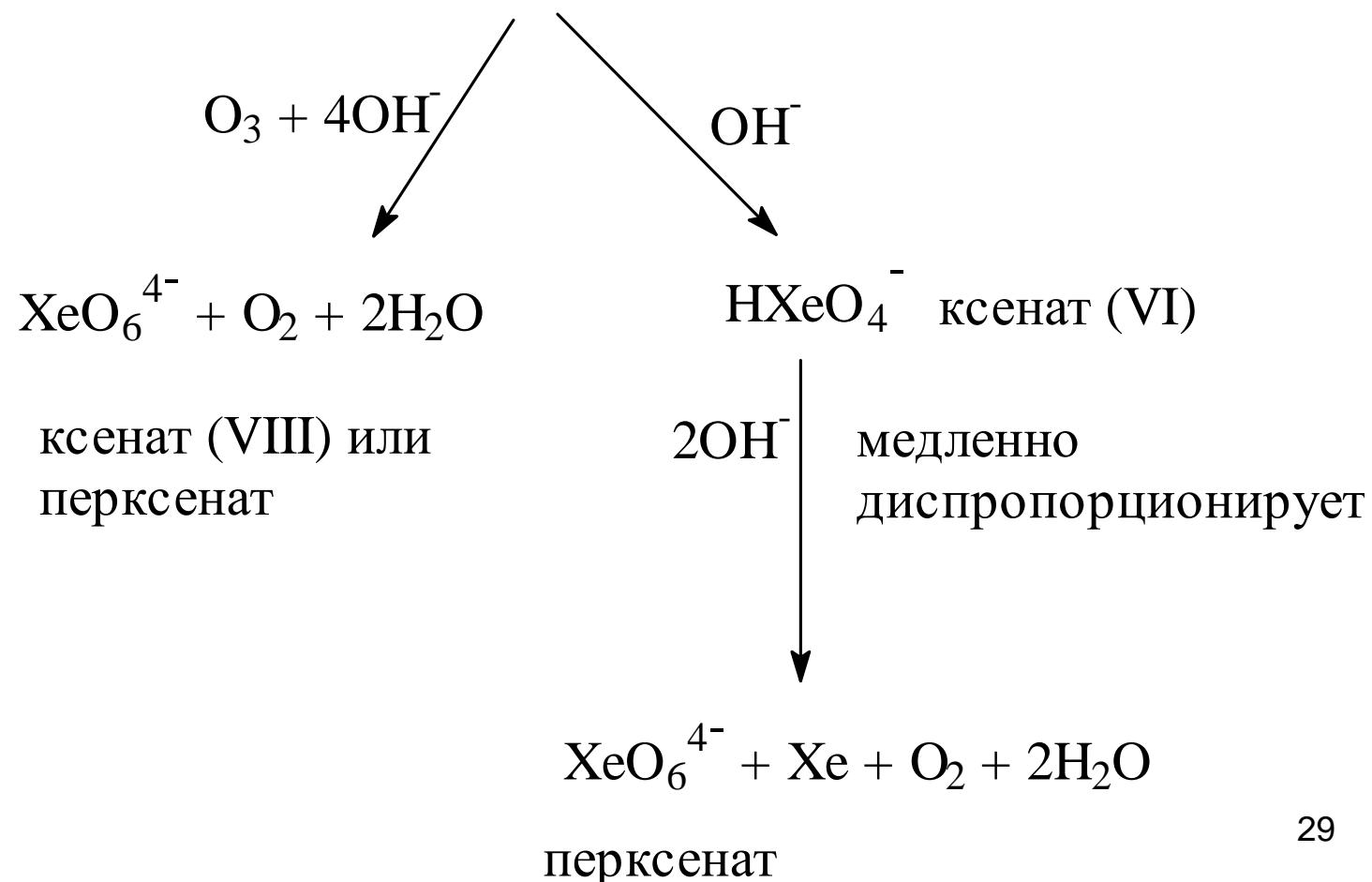
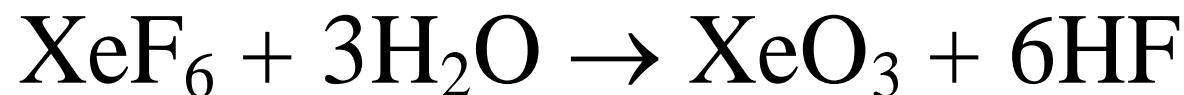


Комплексообразование

$\text{XeF}_6 + \text{CsF} \rightarrow \text{Cs}[\text{XeF}_7]$ - бесцв. крист.,
разлагаются при $\sim 50^\circ\text{C}$

$\text{XeF}_6 + 2\text{CsF} \rightarrow \text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$ - желтые
кристаллы, устойчивы при температуре
выше 400°C

Кислородные соединения ксенона



Кислородные соединения ксенона

Известные соли:



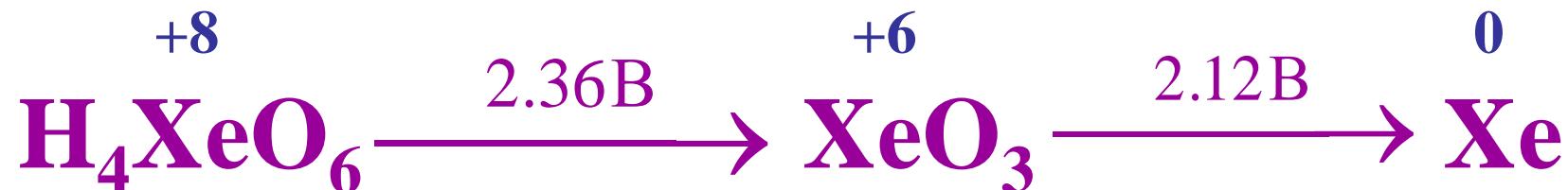
перксенат конц.

XeO₄ - летучий, неустойчивый, взрывчатый

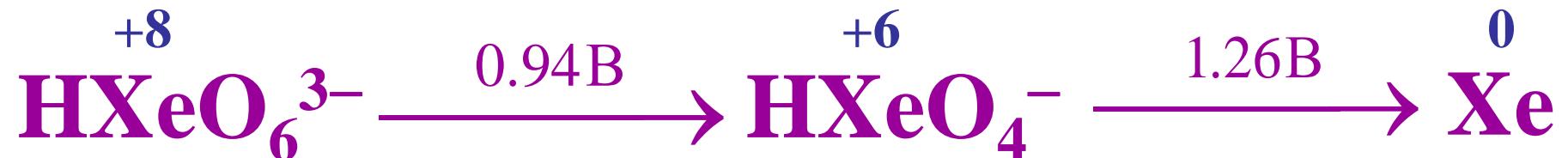
Кислородные соединения ксенона являются сильными окислителями!

Диаграмма ст. электродных потенциалов:

Кислые растворы:



Щелочные растворы:



Соединения других благородных газов

Соединения криптона

Соединения криптона менее устойчивы, чем ксенона, например:

XeF₂- термод. стабилен ($\Delta H_f^0 = -105\text{кДж / моль}$).

KrF₂- термод. нестабилен ($\Delta H_f^0 = +63\text{кДж / моль}$).

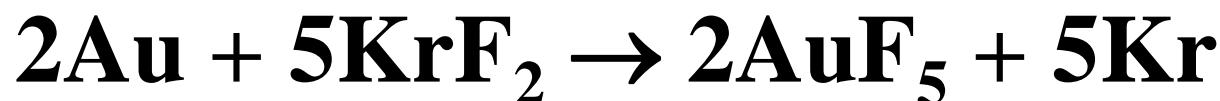
Соединения криптона

KrF₂ медленно разлагается при комнатной температуре.

Это требует особого, нетрадиционного, подхода к синтезу!

Для получения KrF₂ используют реакцию Kr и F₂ при - 183 °C (жидкий азот), но инициируемую электрическим разрядом

KrF₂ является сильным окислителем:



Другие фториды криптона

Другие фториды криптона не получены!

Получен ряд солей с катионами $[\text{Kr}_x\text{F}_y]^+$,
например:



Интересно, что взаимодействие солей катиона KrF^+ с NF_3 приводит к образованию необычного экзотического катиона $[\text{NF}_4]^+$

Применение инертных газов





26 3:55AM

2) фториды ксенона и криптона используются как **мягкие фторирующие агенты** в неорганическом и органическом синтезе

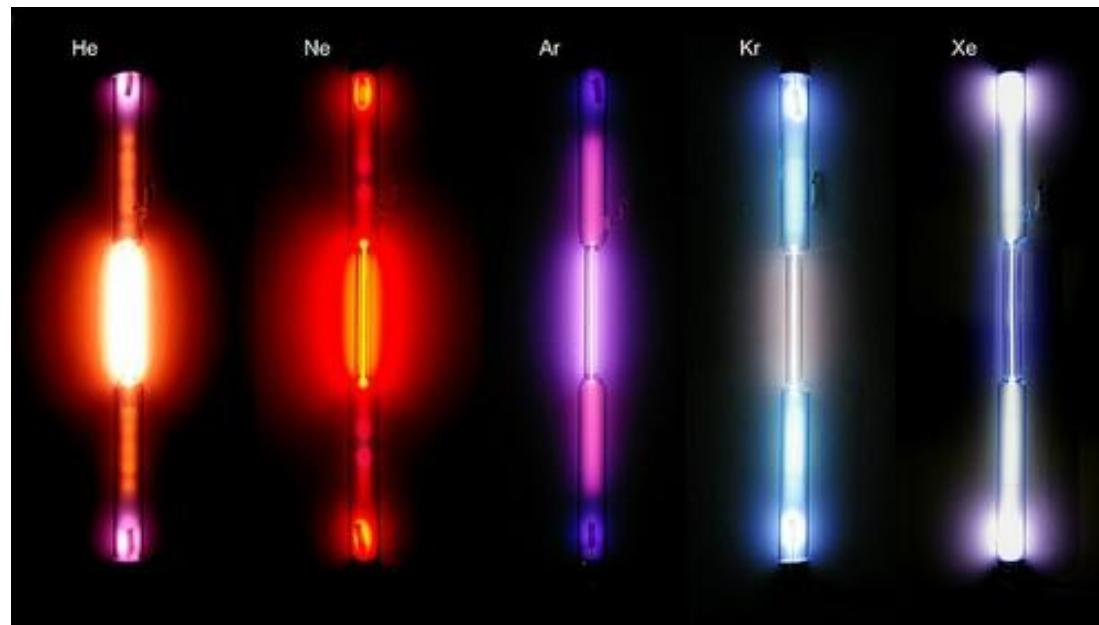
Например: фторирование алкинов



3) газоразрядные лампы, лазеры.

Цвета:

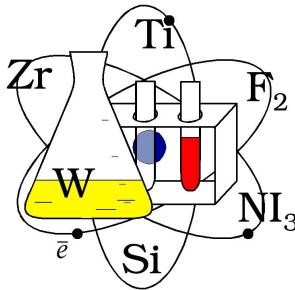
Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Цвет	желтое	красное	голубое	лиловато-зеленое	фиолет.



4) гелий-кислородные дыхательные смеси для подводников

(гелий в отличие от азота практически не растворяется в плазме крови и не дает кессонной болезни)

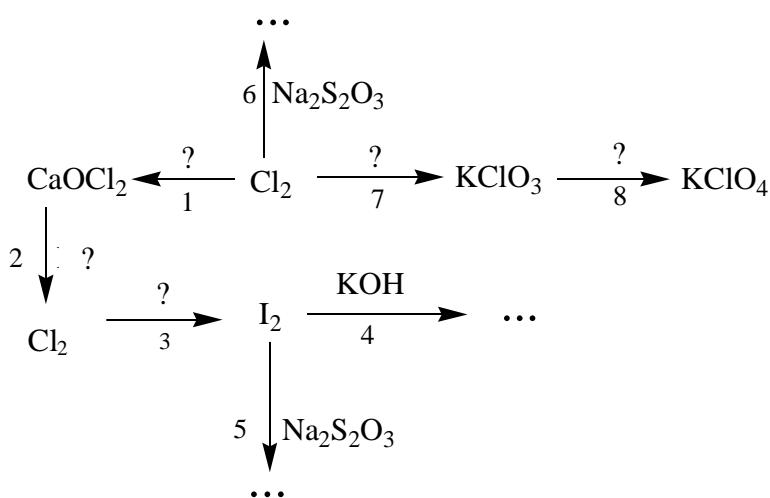




НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
БИОЛОГИЯ, ЛЕЧЕБНОЕ ДЕЛО – 2013 г.
Контрольная работа №1 (500 б.)

- (150 б.) Известно, что соединения содержащие перекисную группу ($-O-O-$), благодаря наличию «кислорода в «промежуточной» степени окисления -1», обладают как окислильными, так и восстановительными свойствами. Продемонстрируйте эти свойства:
 - На примере взаимодействия 30% водного раствора перекиси водорода со следующими реагентами: **металлический рений, гидроксид марганца(II), иодид натрия, перманганат калия, диоксид марганца;**
 - На примере взаимодействия **пероксида рубидия** с водой;
 - На примере взаимодействия **пероксодисульфата аммония** с водным раствором сульфата хрома(III).

Запишите уравнения соответствующих реакций. Укажите, если необходимо, условия их проведения (кислотность среды, нагревание, катализатор и т.д.).
- (160 б.) Напишите уравнения реакций, соответствующих приведённой схеме. Укажите условия проведения реакций:



- (110 б.) *Амминные комплексы кобальта являются очень удобными модельными соединениями для демонстрации разнообразных свойств координационных соединений.*
 - Предложите (используя любые реагенты) способ получения кристаллического $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, взяв в качестве источника кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Опишите стадии синтеза, запишите уравнения химических реакций. Напишите названия (ИЮПАК) выделенных соединений.
 - Какие виды изомерии могут быть реализованы у комплексного соединения с эмпирической формулой $\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$? Считая, что координационное число центрального атома равно 6, а молекулы аммиака находятся только во внутренней сфере комплекса, запишите структурные формулы всех возможных изомеров и напишите название (ИЮПАК) одного из них.

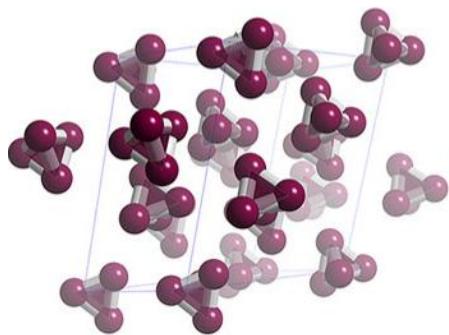
- (80 б.) Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты:

$$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 = \dots$$
 (нагревание выше 300°C)

$$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) = \dots$$

$$\text{S} + \text{NaOH} = \dots$$
 (кипячение водного раствора)

$$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{SnSO}_4 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \dots$$



Биология и лечебное дело –2013г

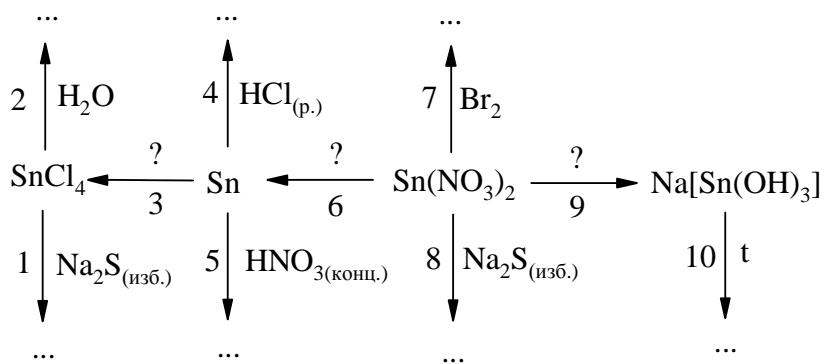
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №2

Вариант 1

(500б.)

1. (80 б.) Определите объем 0.005 М раствора перманганата калия, необходимый для полного проведения реакции с 20 мл подкисленного серной кислотой 0.01 М раствора сульфата олова (II).

2. (200 б.) Напишите уравнения реакций, отвечающих следующей схеме.



3. (100 б.) Закончите уравнения реакций, протекающих в водных растворах. Расставьте коэффициенты.

1. $\text{K}_2\text{CS}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow$
2. $\text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{HCl}_{\text{р.}} \longrightarrow$
3. $\text{Cu} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \longrightarrow$
4. $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$
5. $\text{Al} + \text{NaOH}_{\text{р.}} \longrightarrow$

4. (120 б.) Предложите способы получения следующих соединений:

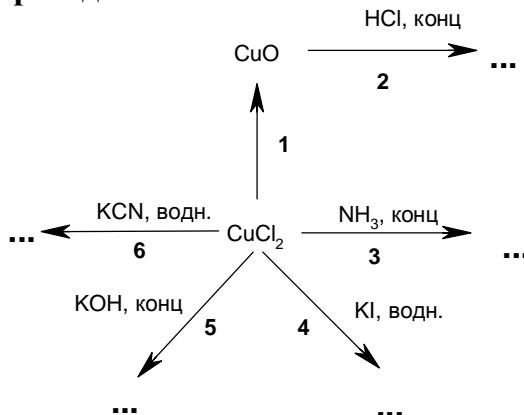


если в качестве исходных взяты простые вещества: Ti, Sb, Ga, Ta.

Имеются необходимые реагенты, не содержащие данные элементы.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
БИОЛОГИЯ, ЛЕЧЕБНОЕ ДЕЛО – 2013 г
Итоговая контрольная работа (1000 + 100 б.)

1. (210 б) Напишите уравнения реакций, отвечающих следующей схеме. Укажите, где необходимо, условия их проведения



2. (280 б) Закончите уравнения химических реакций:

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KOH} \longrightarrow$ | 5) $\text{CsO}_2 + \text{CO}_2 \longrightarrow$ |
| 2) $\text{XeF}_6 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ | 6) $\text{Ca} + \text{HCl} \longrightarrow$ |
| 3) $\text{Au} + \text{KrF}_2 \longrightarrow$ | 7) $\text{UO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ |
| 4) $\text{CeO}_2 + \text{HBr} \longrightarrow$ | 8) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ |

3. (240 б.) Предложите способы «вскрытия» (получение растворимых соединений из металла) для следующих металлов: Ag, Au, Hg, Pt, Rh, Nb. Напишите реакции и укажите условия их протекания.

4. (270 б.) Как осуществить следующие превращения:

- 1) $\text{K} \longrightarrow \text{KOH}$
- 2) $\text{Zn} \longrightarrow \text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$
- 3) $\text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4$
- 4) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow \text{P}$
- 5) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2$
- 6) $\text{Bi}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Bi}$
- 7) $\text{PbCl}_2 \longrightarrow \text{PbO}_2$
- 8) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4$

Напишите уравнения реакций и условия их проведения.

5. (100 б.) Сформулируйте правило 18 электронов. На основании этого правила рассчитайте, чему равен x в следующих карбонильных комплексах:

- a) $\text{Fe}(\text{CO})_x$, $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_x]$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_x]$, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_x]$ (треугольный кластер M_3).



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЭКЗАМЕН

Биология и лечебное дело – 2013 г.
(1000 б.)

1. (230 б.)

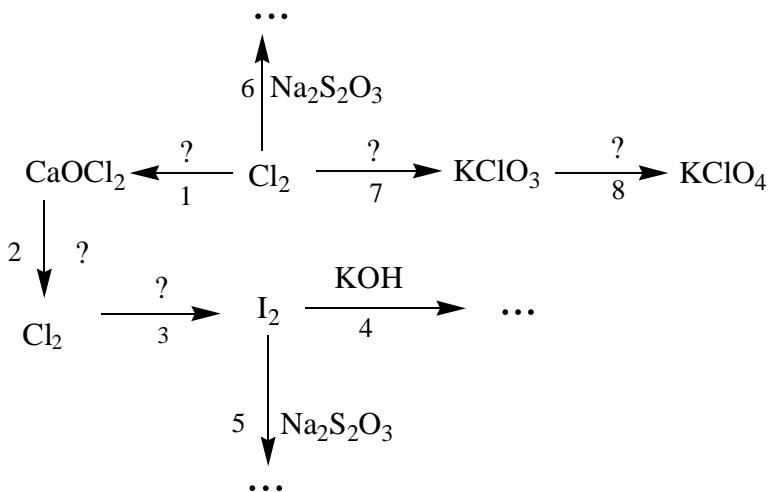
а). К навеске Pb_3O_4 (13,7 г) добавили избыток концентрированной соляной кислоты. Определите объем газа (н.у.), выделившегося при прохождении реакции.

б). Вторую такую же навеску обработали разбавленной азотной кислотой, профильтровали и к раствору добавили избыток карбоната натрия. Определите массу осадка, выделившегося после добавления карбоната натрия.

Напишите уравнения реакций.

2. (250 б.) Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров октаэдрического комплекса с эмпирической формулой $Pt(NCS)Cl_2(NH_3)_4$. (Полимерию не учитывать. Считать, что аммиак может находиться только во внутренней сфере.) Какие виды изомерии реализуются при этом? Дайте название (ИЮПАК) одного из изомеров и напишите выражение для полной константы образования этого комплекса β_6 .

3. (320 б.) Напишите уравнения реакций, соответствующих приведённой схеме. Укажите условия проведения реакций:



4. (200 б) Закончите уравнения следующих реакций, протекающих в водных растворах:

- $P + HNO_3(\text{конц.}) \longrightarrow$
- $Al + HBr(\text{конц.}) \longrightarrow$
- $Hg(NO_3)_2 + Na_2S \longrightarrow$
- $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$
- $CuSO_4 + NH_3(\text{конц.}) \longrightarrow$