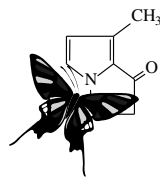


М.А. Ильин,
Л.Ф. Крылова

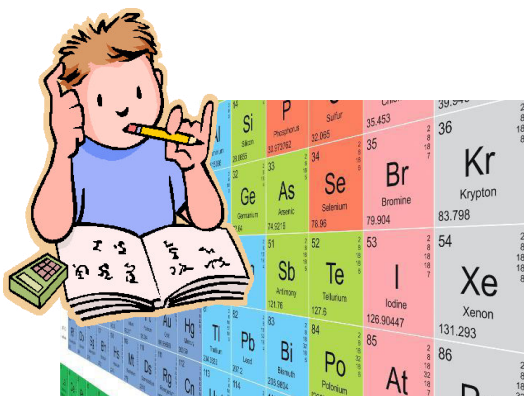


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДЛЯ ХИМИКОВ

Сборник вопросов и заданий

Химия непереходных элементов:

14, 13, 1, 2 и 18 группы



Учебное пособие предназначено для студентов 1-го курса химического отделения ФЕН НГУ. Пособие содержит необходимые материалы для подготовки и проведения семинарских занятий по неорганической химии элементов 14 и 13 групп, щелочных и щелочноземельных металлов, инертных газов. Каждая глава содержит краткий теоретический материал, отражающий наиболее важные аспекты в химии каждой из групп непереходных элементов (общая характеристика элементов, методы получения соединений элементов, характеристика их кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, их способность к комплексообразованию). После краткой теоретической информации приведены вопросы и задания, разбираемые в рамках семинарского занятия или предлагаемые в качестве домашнего задания.

Составители:

к.х.н., доцент Ильин Максим Анатольевич,
д.х.н., профессор Крылова Людмила Федоровна

*Издание подготовлено в рамках реализации
Программы развития НИУ-НГУ*

© Новосибирский государственный университет, 2013
© Ильин М.А., Крылова Л.Ф., 2013

Оглавление

Глава 5. Элементы 14 группы.....	5
Краткие теоретические сведения	5
Общая характеристика элементов	5
Основные природные источники	5
Углерод	6
Простое вещество.....	6
Карбиды.....	7
Кислородсодержащие соединения углерода	8
Галогениды и оксогоалогениды углерода	10
Соединения углерода с серой.....	10
Азотсодержащие соединения углерода	11
Кремний, германий, олово, свинец.....	13
Простые вещества	13
Соединения с металлами и водородом.....	16
Кислородсодержащие соединения	17
Галогениды Э(IV)	22
Сульфиды и тиосоли	23
Вопросы и задания.....	24
Глава 6. Элементы 13 группы.....	27
Краткие теоретические сведения	27
Общая характеристика элементов	27
Основные природные источники	27
Бор.....	28
Простое вещество.....	28
Соединения бора с металлами и водородом.....	29
Кислородсодержащие соединения бора	30
Галогениды бора.....	31
Алюминий, галлий, индий, таллий.....	31
Простые вещества	31
Соединения Al, Ga, In, Tl	33
Вопросы и задания.....	35

Глава 7. Элементы 1 группы (щелочные металлы)	38
Краткие теоретические сведения	38
Общая характеристика элементов	38
Основные природные источники	38
Простые вещества.....	39
Соединения щелочных металлов.....	40
Вопросы и задания.....	41
Глава 8. Элементы 2 группы (Be, Mg, щелочноземельные металлы).....	43
Краткие теоретические сведения	43
Общая характеристика элементов	43
Основные природные источники	43
Простые вещества.....	44
Соединения металлов 2 группы	46
Вопросы и задания.....	47
Глава 9. Элементы 18 группы (инертные газы).....	48
Краткие теоретические сведения	48
Общая характеристика элементов	48
Основные природные источники	49
Общая характеристика химических свойств	49
Соединения ксенона	50
Фториды	50
Кислородсодержащие соединения	51
Соединения криптона и радона	53
Вопросы и задания.....	54

Глава 5. Элементы 14 группы

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Общая характеристика элементов

К элементам 14 группы ПС относят углерод, кремний, германий, олово и свинец. Основные характеристики этих элементов представлены в таблице.

<i>Валентные электроны</i>	ns^2np^2			
<i>Ковалентность атомов</i>	2, 4			
<i>Степени окисления</i>	-4	0	+2	+4
<i>Примеры соединений</i>	ЭН ₄	простые вещества: C, Si – неметаллы Ge, Sn, Pb – металлы	ЭО	ЭО ₂ , ЭF ₄

Основные природные источники

<i>Элемент</i>	<i>Соединения</i>
C	C (антрацит, каменный уголь), карбонаты (CaCO ₃ – известняк, мрамор), CO ₂ (в воздухе)
Si	SiO ₂ (кремнезем, кварц, песок), силикаты и алюмосиликаты (NaAlSi ₃ O ₈ и др.)
Ge	рассеянный элемент, присутствует в виде примесей в сульфидных минералах
Sn	SnO ₂ (касситерит)
Pb	PbS (галенит)

Углерод

Простое вещество

Аллотропные модификации

Наиболее давно известны *алмаз* и *графит*.

Позже был получен *карбин* $(-C\equiv C-)_n$ – полимер, который образуется при дегидрировании ацетилена.

В 1990 г. был получен первый *фуллерен* C_{60} термическим испарением графита в электрической дуге. Фуллерен C_{60} представляет собой сферическую молекулу, состоящую из атомов углерода, образующих пяти- и шестичленные циклы (подобно футбольному мячу). Сейчас известны C_{70} , C_{74} , C_{82} , и др.

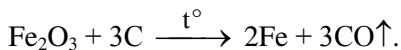
Химические свойства

- **Восстановительные свойства (наиболее характерны)**

Углерод в свободном состоянии является типичным восстановителем. При его сгорании в избытке кислорода воздуха образуется оксид углерода(IV), при недостатке кислорода – оксид углерода(II).

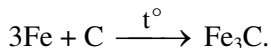


Углерод восстанавливает многие металлы из их оксидов:



- **Окислительные свойства (нехарактерны)**

Окислительные свойства менее характерны и могут проявляться, например, при взаимодействии с металлами при высоких температурах (1500–2000 °С) с образованием карбидов:



Карбиды

Карбиды – соединения с металлами (М) или более электроположительными, чем углерод, неметаллами (Э). Различают ковалентные (металлоподобные) и ионные (солеобразные) карбиды.

<i>Ковалентные и металлоподобные</i>	<i>Ионные (солеобразные)</i>	
	<i>метаниды</i>	<i>ацетилениды</i>

Примеры соединений

Fe_3C , MC (M = Mo, W, Ta, Hf), SiC некоторые имеют нестехиометрический состав	Al_4C_3 , Be_2C	MC_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) Li_2C_2
--	--	--

Получение

$\text{Э} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \dots$	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C}_{\text{изб.}} \xrightarrow{t^\circ} \rightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 + 6\text{CO}\uparrow$	$\text{CaO} + 3\text{C}_{\text{изб.}} \xrightarrow{t^\circ} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}\uparrow$
---	---	---

Отношение к воде

не взаимодействуют	полный гидролиз	
	$\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4\uparrow$ метан	$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2\uparrow$ ацетилен

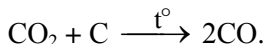
Кислородсодержащие соединения углерода

- Оксид углерода(II) (угарный газ)

Методы получения

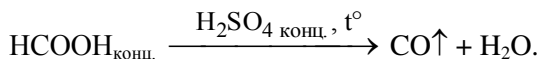
В промышленности

Восстановление оксида углерода(IV) раскаленным коксом:

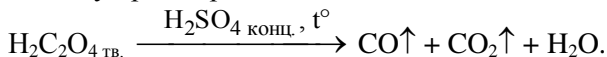


В лаборатории

1) Нагревание смеси концентрированных муравьиной и серной кислот:



2) Действие концентрированной серной кислоты на твердую щавелевую кислоту при нагревании:

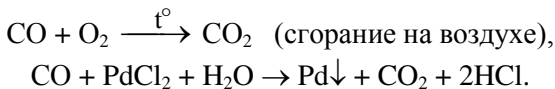


Для поглощения CO_2 образующуюся газовую смесь пропускают через раствор щелочи.

Химические свойства

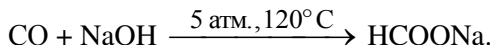
Восстановительные свойства

В окислительно-восстановительных реакциях угарный газ проявляет восстановительные свойства:



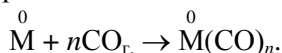
Образование солей

При обычных условиях угарный газ не взаимодействует с водой и щелочами. При повышенном давлении и нагревании CO реагирует со щелочами, что используется в промышленности для получения форматов:



Донорные свойства

Почти для всех переходных металлов известны карбонилы:



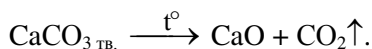
Примеры карбонилы: Ni(CO)₄, Fe(CO)₅, Cr(CO)₆.

- **Оксид углерода(IV) (углекислый газ), угольная кислота и ее соли**

Методы получения

В промышленности

Термическое разложение природных карбонатов:



В лаборатории

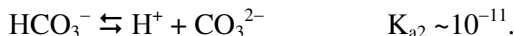
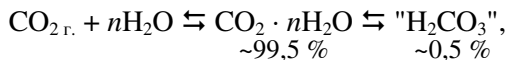
Действие соляной кислоты на мрамор (реакцию обычно проводят в аппарате Киппа):



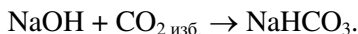
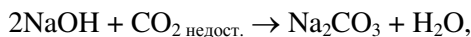
Химические свойства

Кислотные свойства

При растворении углекислого газа в воде устанавливаются следующие равновесия:

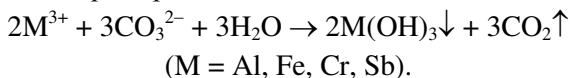


При взаимодействии CO₂ с растворами щелочей могут быть получены карбонаты или гидрокарбонаты:



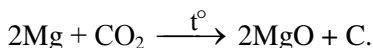
Растворимые карбонаты и гидрокарбонаты сильных оснований в воде подвержены частичному гидролизу ($\text{pH} > 7$).

Растворимые карбонаты слабых оснований в воде полностью гидролизуются, например:



Окислительные свойства CO_2 (не характерны)

Окислительные свойства не характерны для углекислого газа, но могут проявляться при сгорании очень активных металлов (Mg, Na, K) в атмосфере CO_2 :



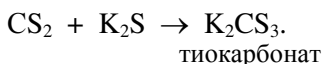
Галогениды и оксогалогениды углерода

Соединения	Галогениды CF_4 (F = F, Cl, Br, I)	Оксогалогениды COF_2 (F = F, Cl, Br)
Наиболее важные примеры	CCl_4 четырёххлористый углерод (растворитель)	COCl_2 фосген (отравляющее вещество)
Отношение к воде	не растворяются в воде и не взаимодействуют с H_2O (вследствие кинетических затруднений)	полный гидролиз: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{HCl}$

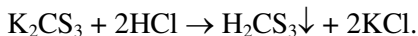
Соединения углерода с серой

Сероуглерод CS_2 ($t_{\text{кип.}} \approx 46^\circ\text{C}$) – растворитель для S, P, I_2 , которые в воде плохо растворимы.

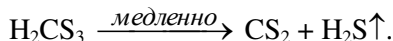
CS_2 взаимодействует с концентрированным раствором K_2S с образованием тиокарбонатов:



При взаимодействии тиокарбонатов с растворами сильных минеральных кислот образуется (в виде маслообразной жидкости) тиоугольная кислота:



Тиоугольная кислота более устойчива, чем угольная – она медленно разлагается при повышении температуры выше -27°C :



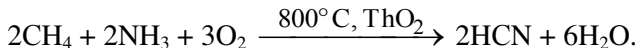
Азотсодержащие соединения углерода

- *Циановодород, цианиды и дициан*

Методы получения HCN

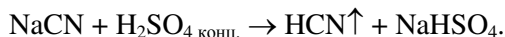
В промышленности

Каталитическое окисление смеси метана и аммиака кислородом:



В лаборатории

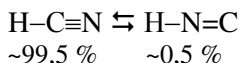
Действие концентрированной серной кислоты на цианиды щелочных металлов:



Химические свойства

Кислотные свойства HCN

При растворении циановодорода в воде образуется слабая *циановодородная кислота* ($K_a \sim 10^{-9}$). В водном растворе HCN существует в виде двух таутомеров:



Растворимые соли сильных оснований в водном растворе подвержены частичному гидролизу ($\text{pH} > 7$).

Донорные свойства CN⁻

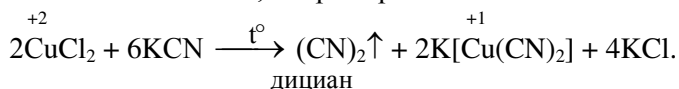
Большинство цианидов переходных металлов нерастворимы в воде, но растворимы в избытке раствора KCN с образованием комплексных соединений.

Типы комплексных соединений с ионом CN⁻

[M ¹⁺ (CN) ₂] ⁻	[M ²⁺ (CN) ₄] ²⁻	[M ²⁺ (CN) ₆] ⁴⁻	[M ³⁺ (CN) ₆] ³⁻
КЧ = 2	КЧ = 4	КЧ = 6	КЧ = 6
M = Cu, Ag, Au	M = Ni, Pt, Zn, Cd, Hg	M = Fe	M = Co, Cr, Fe

Восстановительные свойства HCN и цианидов

Циановодородная кислота и растворы цианидов проявляют восстановительные свойства, например:



Эта реакция обычно используется для получения дициана в лаборатории.

Взаимодействие (CN)₂ с растворами щелочей:

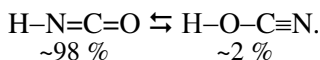
Дициан иногда называют "псевдогалогеном", поскольку он взаимодействует с растворами щелочей подобно галогенам:



(сравните: Cl₂ + 2NaOH → NaCl + NaClO + H₂O (при 0 °C))

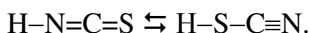
• **Циановая и тиоциановая кислоты**

В водном растворе слабая циановая кислота (K_a ~ 10⁻⁴) существует в виде двух таутомерных форм:



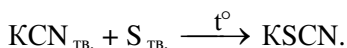
Серосодержащий аналог циановой кислоты – HSCN – тиоциановая (родановодородная) кислота в водном растворе является

сильной кислотой. Она также существует в виде двух таутомерных форм:



Ее растворимые соли – роданиды (тиоцианаты), образованные сильными основаниями в воде практически не подвергаются гидролизу (pH ~ 7).

Получить роданиды можно при сплавлении цианидов с серой:



Роданид-ион может выступать в качестве амбидентатного лиганда в реакциях комплексообразования. В зависимости от того, какой из атомов (S или N) выступает в качестве донорного атома, образуется два типа комплексных соединений.

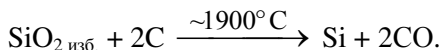
<i>Типы комплексных соединений с ионом SCN⁻</i>	
$[\text{M} \leftarrow \text{:SCN}]$ <i>родано</i> комплексы <i>(тиоцианато)комплекс</i> ы $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$[\text{M} \leftarrow \text{:NCS}]$ <i>изородано</i> комплексы <i>(изотиоцианато)комплекс</i> ы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

Кремний, германий, олово, свинец

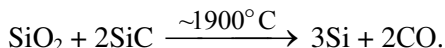
Простые вещества

Методы получения (в промышленности)

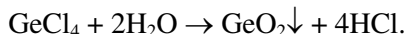
а) В промышленности кремний получают в больших количествах восстановлением кремнезема коксом при нагревании до 1900 °С:



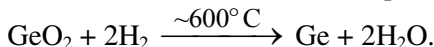
В реакцию вводят избыток SiO₂ для предотвращения образования карбида кремния:



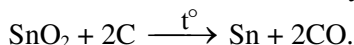
б) Для получения германия природное сырье подвергают хлорированию, в результате чего получают летучий GeCl_4 . Полученный тетрахлорид очищают и гидролизуют:



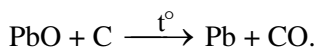
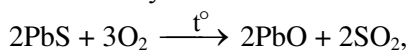
Высушенный оксид GeO_2 восстанавливают водородом при 500-600 °С:



в) Олово получают восстановлением SnO_2 углем при нагревании:



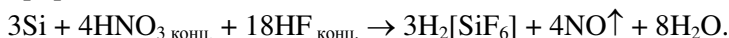
з) Для получения свинца природный PbS сначала подвергают окислительному обжигу на воздухе, а затем полученные оксиды (PbO , Pb_3O_4 , PbO_2) восстанавливают углем:



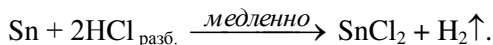
Химические свойства

- **Взаимодействие с кислотами**

а) Из всех кислот кремний взаимодействует только со смесью концентрированных азотной и плавиковой кислот:

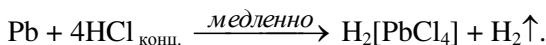


б) С разбавленными кислотами-неокислителями ($\text{HCl}_{\text{ разб.}}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ разб.}}$) медленно взаимодействует только олово:



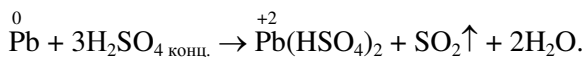
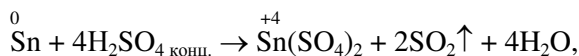
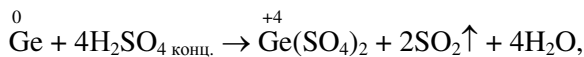
Взаимодействие свинца с $\text{HCl}_{\text{ разб.}}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ разб.}}$ затруднено образованием на поверхности Pb пленки малорастворимых PbCl_2 и PbSO_4 , соответственно.

Свинец и олово медленно взаимодействует с концентрированной соляной кислотой:

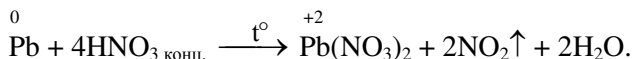
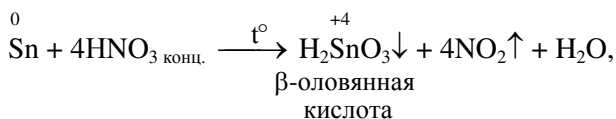
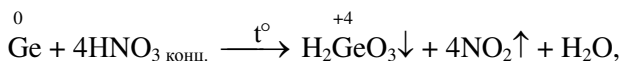


в) Германий, олово и свинец взаимодействуют с кислотами-окислителями (H_2SO_4 конц., HNO_3 конц. и HNO_3 разб.):

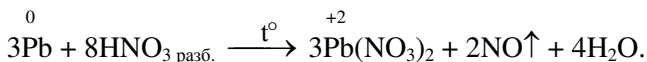
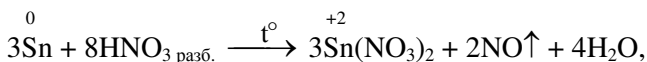
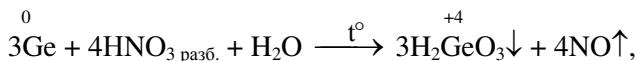
– с концентрированной серной кислотой:



– с концентрированной азотной кислотой:

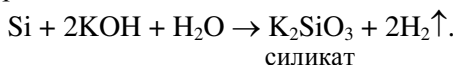


– с разбавленной азотной кислотой:

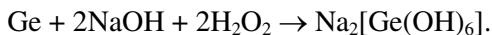


• **Взаимодействие с растворами щелочей**

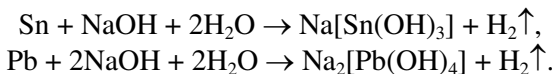
а) Кремний растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием солей кремниевых кислот (силикатов) и выделением водорода:



б) Германий взаимодействует с растворами щелочей *только в присутствии окислителей*:

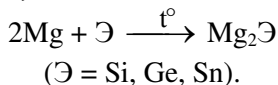


в) Олово и свинец медленно реагируют с растворами щелочей с образованием гидроксокомплексов и выделением водорода:



Соединения с металлами и водородом

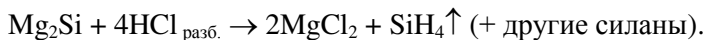
При нагревании порошка металлического магния с кремнием, германием или оловом образуются солеобразные *силициды*, *германиды* или *станниды*, соответственно:



Сплавление магния и свинца приводит к образованию сплава Mg + Pb.

• Силаны

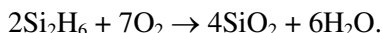
При взаимодействии силицида магния с раствором соляной кислоты образуется смесь водородных соединений кремния (силанов), в которой преобладает моносилан:



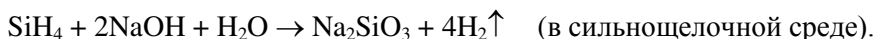
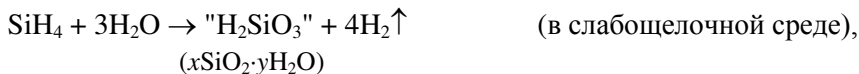
<i>Гомологический ряд</i>		
<i>силаны</i> $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$		<i>алканы</i> $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
SiH_4 моносилан	$n = 1$	CH_4 метан
Si_2H_6 дисилан	$n = 2$	C_2H_6 этан
... до $n = 6$... $n > 60$

Силаны менее устойчивы, чем алканы. В отличие от углерода, для кремния не характерно образование кратных связей Si=Si и Si≡Si.

На воздухе силаны самовоспламеняются:




В щелочной среде силаны разлагаются водой с выделением водорода:



• **Германы, станнан и п्लомбан**

Соединения	Mg_2Ge $\downarrow \text{HCl}_{\text{разб.}}$ $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ <i>германы</i> (до $n = 10$)	Mg_2Sn $\downarrow \text{HCl}_{\text{разб.}}$ SnH_4 <i>станнан</i> Sn_2H_6 (очень неустойчив)	$\text{Mg} + \text{Pb}$ (сплав) $\downarrow \text{HCl}_{\text{разб.}}$ PbH_4 <i>плюмбан</i>
Термическая устойчивость ЭH_4	<i>устойчив</i>	<i>неустойчив</i>	<i>очень неустойчив</i>



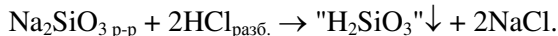
устойчивость ЭH_4 уменьшается

Кислородсодержащие соединения

- **Оксид кремния(IV), кремниевые кислоты и силикаты**

Получение кремниевых кислот

Действие минеральных кислот на растворы силикатов:



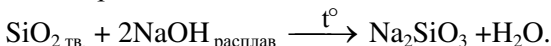
При высушивании геля "H₂SiO₃" (xSiO₂ · yH₂O) получают адсорбент – силикагель.

Химические свойства

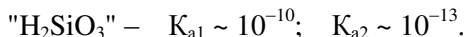
Оксид кремния(IV) не растворяется в воде. Среди кислот с SiO_2 взаимодействует только HF:



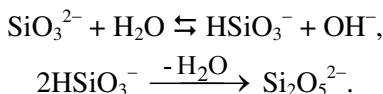
С растворами щелочей SiO_2 не взаимодействует, реагирует лишь при сплавлении с твердыми щелочами:



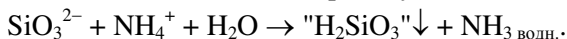
Кремниевые кислоты $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ являются очень слабыми кислотами:



Силикаты щелочных металлов в водном растворе сильно гидролизованы:



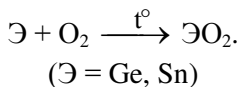
Силикаты слабых оснований гидролизуются полностью:



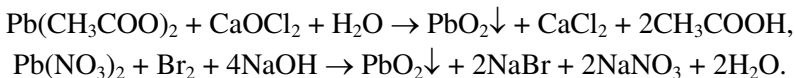
• Оксиды ЭO_2 ($\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)

Методы получения

а) Оксиды GeO_2 и SnO_2 получают окислением металлов кислородом:



б) PbO_2 в лаборатории получают действием сильных окислителей (CaOCl_2 , Cl_2 или Br_2 в щелочной среде) на соли Pb(II):



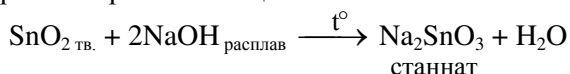
Химические свойства

Кислотно-основные свойства

Все ЭО₂ (Э = Ge, Sn, Pb) проявляют амфотерные свойства. Состав высших гидратов оксидов не соответствует простым формулам H₂ЭО₃ или Э(OH)₄. Фактически они представляют собой гидратированные диоксиды xЭО₂ · yH₂O.

GeO₂ амфотерен с преобладанием кислотных свойств, но существуют соли типа Ge(SO₄)₂.

SnO₂ амфотерен с преобладанием основных свойств. Оксид не растворяется в воде, разбавленных растворах кислот и щелочей. SnO₂ легко растворяется в расплавах щелочей:

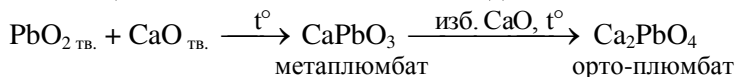


При обработке водой станнат превращается в растворимый гидроксостаннат Na₂[Sn(OH)₆], который сильно гидролизован и при слабом подкислении превращается в α-оловянную кислоту:



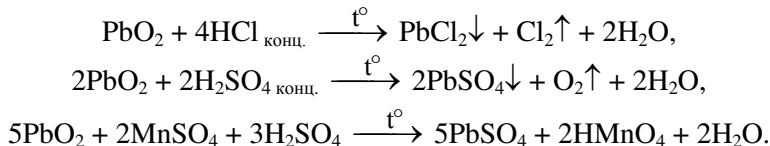
α-форма H₂SnO₃ (фактически xSnO₂ · yH₂O, где y > x) растворяется в разбавленных кислотах и щелочах в отличие от β-формы (xSnO₂ · yH₂O, где x > y), которая получается при взаимодействии Sn с концентрированной азотной кислотой (см. стр. 15). Это различие обусловлено тем, что содержание H₂O в α-форме значительно больше, чем в β-форме.

PbO₂ амфотерен с преобладанием основных свойств. Кислотные свойства тоже слабые и плюмбаты можно получить только при сплавлении со щелочами или основными оксидами:



Окислительные свойства Pb(IV)

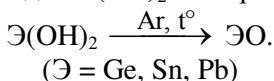
Оксиды GeO_2 и SnO_2 не проявляют О-В свойства. PbO_2 проявляет *сильные окислительные свойства*:



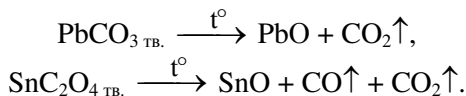
- **Оксиды ЭО (Э = Ge, Sn, Pb)**

Методы получения

Оксиды ЭО (Э = Ge, Sn, Pb) можно получить осторожным обезвоживанием гидроксидов $\text{Э}(\text{OH})_2$ в инертной атмосфере:




SnO и PbO образуются также при термическом разложении некоторых солей:



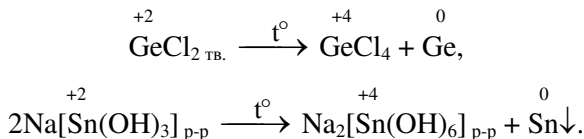
Химические свойства

Кислотно-основные свойства

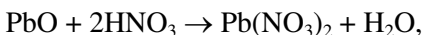
ЭО и $\text{Э}(\text{OH})_2$ проявляют *амфотерные свойства* с преобладанием основных свойств. Основные свойства увеличиваются от Ge(II) к Pb(II) :

GeO $\text{Ge}(\text{OH})_2$	SnO $\text{Sn}(\text{OH})_2$	PbO $\text{Pb}(\text{OH})_2$
<i>проявляют амфотерные свойства</i>		
		
<i>основные свойства увеличиваются</i>		

$\text{Э}(\text{OH})_2$ ($\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}$) в растворах кислот и щелочей образует соли типа ЭSO_4 и $\text{Na}[\text{Э}(\text{OH})_3]$, которые неустойчивы, т.к. диспорционируют в твердой фазе (для Ge) или в растворах при нагревании:



PbO и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ проявляют преимущественно основные свойства:



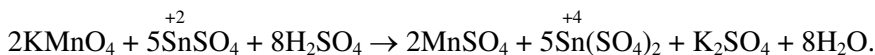
но растворяются лишь в концентрированных растворах щелочей с образованием гидроксоплюмбатов $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$:



Восстановительные свойства Sn(II)

Соединения Sn(II) проявляют сильные восстановительные свойства.

а) В кислой среде:



б) В щелочной среде:



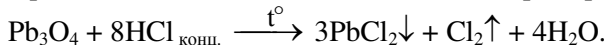
• Оксид Pb_3O_4

Для свинца известен также оксид Pb_3O_4 ("свинцовый сурик"), который содержит Pb(II) и Pb(IV). Это подтверждается реакцией с разбавленной HNO_3 :

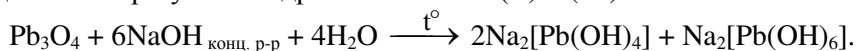


Если к фильтрату добавить раствор Na_2SO_4 , выпадает осадок PbSO_4 .

Pb_3O_4 проявляет окислительные свойства, например:



При растворении Pb_3O_4 в концентрированных растворах щелочей образуются гидроксоплюмбаты(II) и (IV):

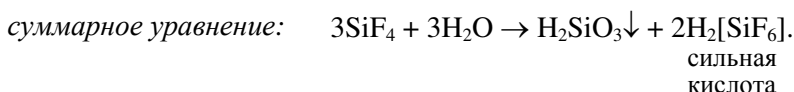
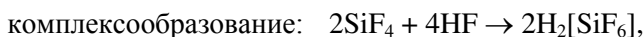


Галогениды Э(IV)

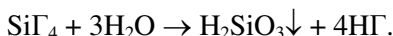
- **Тетрагалогениды кремния $\text{Si}\Gamma_4$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)**

Два типа взаимодействия $\text{Si}\Gamma_4$ с водой:

а) для $\Gamma = \text{F}$:

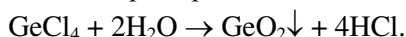


б) для $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$:



- **Тетрагалогениды Э Γ_4 ($\text{Э} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)**

Для Ge и Sn известны все галогениды состава Э Γ_4 ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Они представляют собой твердые или жидкие вещества, гидролизующиеся водой, например:



Среди тетрагалогенидов свинца известны лишь PbF_4 и PbCl_4 (тетрабромид и тетраиодид свинца не существуют ввиду сильных окислительных свойств Pb(IV)). PbCl_4 устойчив только при пониженной температуре (до -15°C), при повышении температуры разлагается:

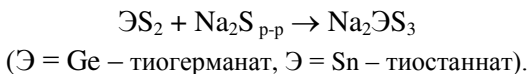


Высшая степень окисления Pb(IV) стабилизируется комплексобразованием, например, $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ устойчив до $\sim 200^\circ\text{C}$.

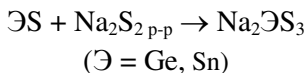
Сульфиды и тиосоли

Сульфиды Э(II) (Э = Ge, Sn, Pb) не взаимодействуют с раствором Na_2S .

Сульфиды состава ЭS_2 известны только для Э = Ge и Sn (для свинца неизвестны, т.к. Pb(IV) – сильный окислитель). Дисульфиды легко растворяются в избытке концентрированного раствора Na_2S с образованием тиосолей:



Тиогерманаты и тиостаннаты можно также получить при окислении сульфидов ЭS полисульфидами щелочных металлов:



При подкислении растворов тиосолей соответствующие тиокислоты не образуются:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

5.1. Какие значения степеней окисления могут проявлять элементы 14 группы?

Как для этих элементов при передвижении вниз по группе изменяются:

- а)* металлические свойства;
- б)* устойчивость соединений в степенях окисления +2 и +4?

5.2. Какие аллотропные модификации углерода Вам известны? Какие из них встречаются в природе? Какая из них термодинамически наиболее устойчива?

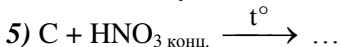
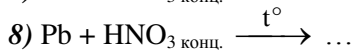
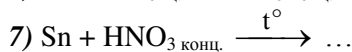
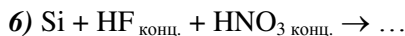
Какие свойства наиболее характерны для углерода (в виде простого вещества) в окислительно-восстановительных реакциях? Приведите примеры реакций, в которых он проявляет:

- а)* окислительные; *б)* восстановительные свойства.

5.3. Сравните взаимодействие простых веществ, образованных элементами 14 группы (C, Si, Ge, Sn, Pb):

- а)* с кислотами-неокислителями ($\text{HCl}_{\text{конц.}}$, $\text{HCl}_{\text{разб.}}$, $\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{разб.}}$);
- б)* с разбавленным раствором азотной кислоты;
- в)* с концентрированной азотной кислотой при нагревании;
- г)* с концентрированным раствором щелочей.

Подтвердите свой ответ, закончив уравнения реакций:



5.4. Сравните устойчивость водородных соединений ЭH_4 в ряду элементов $\text{Э} = \text{C, Si, Ge, Sn, Pb}$. Как можно получить эти водородные соединения из простых веществ?

5.5. Как можно классифицировать карбиды по их строению и характеру химической связи? Какие из перечисленных ниже карбидов:



- а) полностью гидролизуются водой с образованием метана;
- б) полностью гидролизуются водой с образованием ацетилена;
- в) устойчивы к действию воды при обычных условиях?

Как можно получить упомянутые карбиды?

Напишите уравнения всех реакций.

5.6. Как изменяются:

- а) кислотно-основные свойства;
 - б) окислительно-восстановительные свойства
- в ряду оксидов (гидроксидов) Э(II) и Э(IV), где Э = C, Si, Ge, Sn, Pb?

Подтвердите свой ответ, закончив уравнения реакций:

- 1) $\text{CO} + \text{NaOH}_{\text{тв.}} \xrightarrow{t^\circ, p} \dots$
- 2) $\text{CO} + \text{CuO} \xrightarrow{t^\circ} \dots$
- 3) $\text{Ca}(\text{OH})_2_{\text{р-р}} + \text{CO}_2_{\text{недост.}} \rightarrow \dots$
- 4) $\text{PbO} + \text{HNO}_3_{\text{разб.}} \rightarrow \dots$
- 5) $\text{SnCl}_2 + \text{NH}_3_{\text{изб. конц. р-р}} \rightarrow \dots$
- 6) $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{HCl}_{\text{конц.}} \xrightarrow{t^\circ} \dots$
- 7) $\text{SnCl}_2 + \text{NaOH}_{\text{изб. конц. р-р}} \rightarrow \dots$
- 8) $\text{SnCl}_4 + \text{NaOH}_{\text{изб. конц. р-р}} \rightarrow \dots$
- 9) $\text{SnCl}_2 + \text{K}_2[\text{PtCl}_4] + \text{HCl}_{\text{конц.}} \rightarrow \dots$
- 10) $\text{PbO}_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$

5.7. В чем отличие между α - и β -формами оловянной кислоты? Сравните их реакционную способность на примере взаимодействия с растворами серной кислоты и гидроксида натрия (приведите уравнения соответствующих реакций).

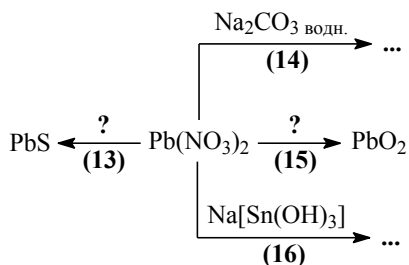
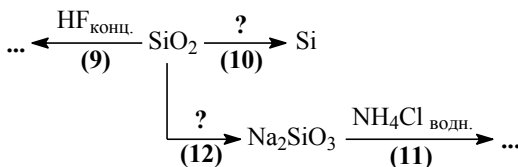
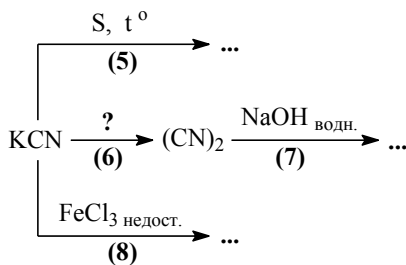
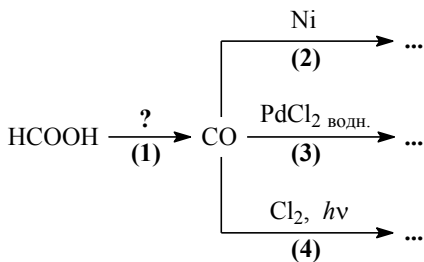
5.8. Сравните взаимодействие следующих галогенидов элементов 14 группы:

- а) $\text{CCl}_4, \text{SiCl}_4, \text{SiF}_4, \text{GeCl}_4$ с водой;
- б) SnCl_2 и SnCl_4 с избытком концентрированного раствора Na_2S .

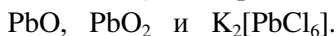
Взаимодействует ли сульфид олова(II) с раствором Na_2S_2 ?

Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

5.9. Напишите уравнения реакций (приведите условия их проведения, если необходимо), соответствующих приведенным ниже схемам одностадийных превращений:



5.10. Напишите уравнения всех реакций, указав условия их проведения, с помощью которых из природного галенита (PbS) и любых неорганических веществ (не содержащих Pb) можно получить:



Глава 6. Элементы 13 группы

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Общая характеристика элементов

К элементам 13 группы ПС относят бор, алюминий, галлий, индий, таллий. Основные характеристики этих элементов представлены в таблице.

<i>Валентные электроны</i>	ns^2np^1		
<i>Ковалентность атомов</i>	1, 3		
<i>Степени окисления</i>	0	+1	+3
<i>Примеры соединений</i>	простые вещества: В – неметалл Al, Ga, In, Tl – металлы	наиб. характерна для Tl Tl ₂ O, TlCl	Э ₂ O ₃ , ЭF ₃

Основные природные источники

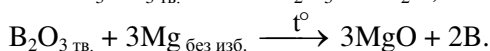
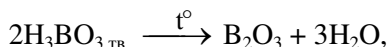
<i>Элемент</i>	<i>Соединения</i>
В	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O (бура), H ₃ BO ₃ (сассолин)
Al	Al ₂ O ₃ · xH ₂ O (бокситы)
Ga, In, Tl	рассеянные элементы: Ga, In – сопутствуют Al в бокситах, Tl – сопутствует К в алюмосиликатах

Бор

Простое вещество

Метод получения (промышленный)

Бор в промышленности получают восстановлением оксида бора(III) металлическим магнием:

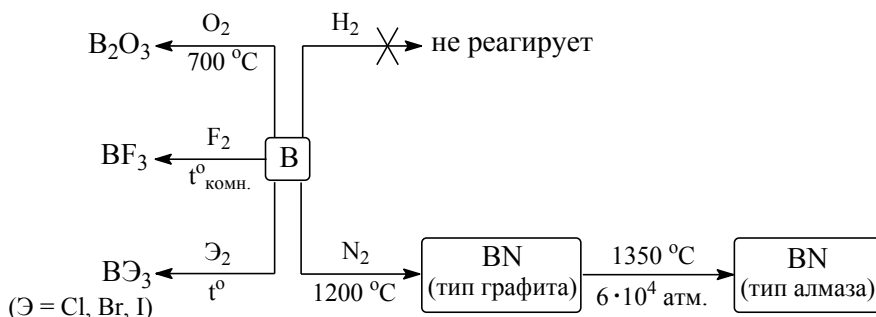


Полученную смесь $\text{MgO} + \text{B}$ обрабатывают соляной кислотой: MgO растворяется с образованием MgCl_2 , а бор остается в осадке.

Химические свойства

Бор – единственный неметалл в 13 группе. Его свойства сильно отличаются от аналогов, но очень похожи на свойства кремния (диагональное сходство). В обычных условиях бор инертен по отношению ко многим соединениям.

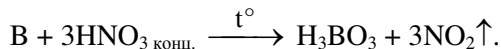
- **Взаимодействие с неметаллами**



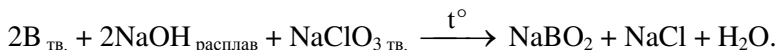
• **Взаимодействие с кислотами и щелочами**

С кислотами-неокислителями бор не реагирует.

Концентрированная HNO_3 окисляет бор до борной кислоты:

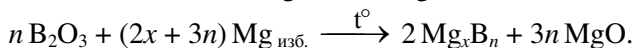
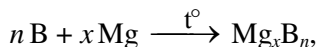


С растворами щелочей бор не взаимодействует. При сплавлении бора со щелочами в присутствии окислителей образуются метабораты:

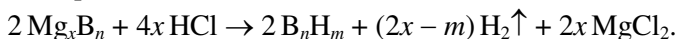


Соединения бора с металлами и водородом

Для многих металлов известны *бориды*, которые имеют нестехиометрический состав и образуются при взаимодействии бора или его оксида с металлами:



При взаимодействии боридов с кислотами-неокислителями образуются *бораны*:

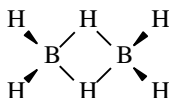


Моноборан – BH_3 – неизвестен. Бораны B_nH_m известны для $n = 2 - 20$, например:

$m = n + 4$	$m = n + 6$
B_2H_6 (газ)	B_4H_{10} (газ)
B_6H_{10} (жидкость)	B_5H_{11} (жидкость)
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (твердый)	

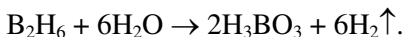
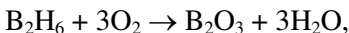
Особенности строения молекул боранов

B_nH_m – электронодефицитные молекулы. Например, B_2H_6 (12 \bar{e}) образует трехцентровые двухэлектронные связи.

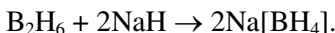


Химические свойства боранов

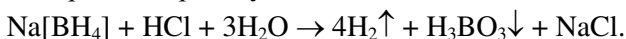
B_nH_m очень похожи на силаны, при комнатной температуре они устойчивы лишь в отсутствие O_2 и следов H_2O :



При взаимодействии боранов с гидридами щелочных металлов образуются комплексные гидриды, содержащие тетрагидридоборат-ион:

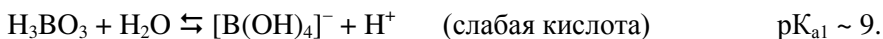


$Na[BH_4]$ – используется в органической химии в качестве восстановителя. Горячей водой или растворами кислот тетрагидридобораты гидролизуются:

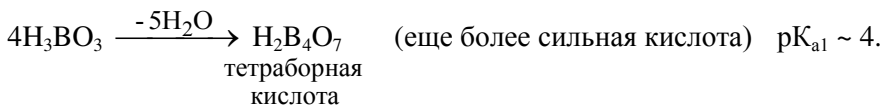


Кислородсодержащие соединения бора

H_3BO_3 (ортоборная кислота) – очень слабая кислота, диссоциирующая в слабой степени фактически лишь по первой ступени в очень разбавленных растворах ($C < 0,02 M$):

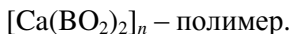
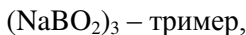


При увеличении концентрации идет *конденсация*:

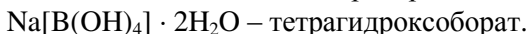
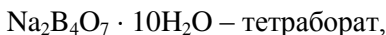


Соли борных кислот

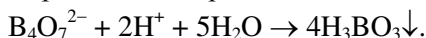
а) безводные метабораты, существуют только в твердом виде:



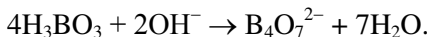
б) гидратированные:



При действии сильных кислот на бораты образуется H_3BO_3 , при этом полианионы гидролитически расщепляются:



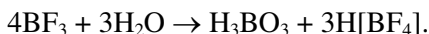
Подщелачивание H_3BO_3 приводит к образованию полианионов:



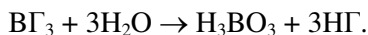
Галогениды бора

Для бора известны галогениды $\text{B}\Gamma_3$ ($\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Гидролиз галогенидов бора происходит аналогично гидролизу галогенидов кремния $\text{Si}\Gamma_4$ (см. стр. 22).

а) для $\Gamma = \text{F}$:



б) для $\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$:

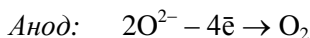
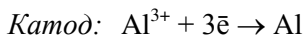


Алюминий, галлий, индий, таллий

Простые вещества

Методы получения (в промышленности)

Алюминий в промышленности получают электролизом расплава Al_2O_3 в криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ * при $\sim 950^\circ\text{C}$.



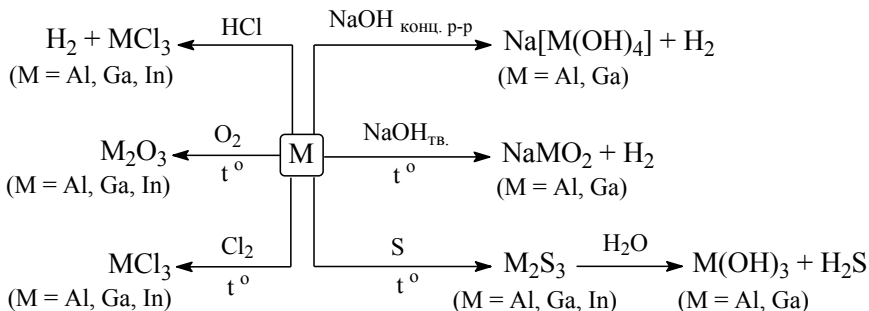
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ используют для понижения температуры проведения электролиза ($t_{\text{пл.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2053^\circ\text{C}$) и повышения электропроводности расплава.

Ga, In и Tl получают электролизом водных растворов их солей.

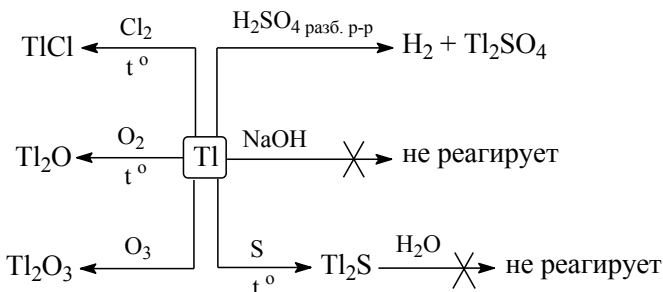
* Для электролиза используется смесь, состоящая из 10-15 % Al_2O_3 и 85-90 % $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Химические свойства

Для алюминия, галлия и индия наиболее характерно образование соединений в степени окисления +3.

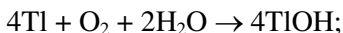


Для таллия наиболее характерно образование соединений в степени окисления +1.



Свойства таллия и его соединений похожи на свойства щелочных металлов и серебра, например:

– металлический таллий хранят под слоем парафинового масла, поскольку на воздухе он легко окисляется:



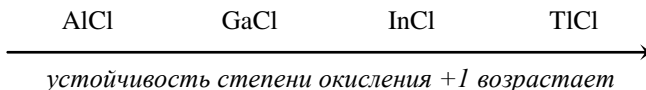
– гидроксид таллия(I) является щелочью и образует растворимые в воде соли Tl_2SO_4 , TlNO_3 , Tl_2CO_3 ;

– таллий, как и серебро, образует нерастворимые в воде галогениды $\text{Tl}\Gamma$ ($\Gamma = \text{Cl, Br, I}$) и сульфид Tl_2S ;

– галогениды таллия, как и галогениды серебра, разлагаются под действием света.

Соединения Al, Ga, In, Tl

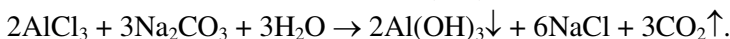
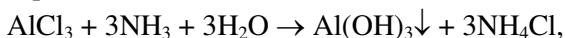
Химия соединений Al, Ga и In представлена в основном соединениями в степени окисления +3. Только для Tl наиболее устойчива степень окисления +1.



В ряду гидроксидов элементов Э(III) вниз по группе возрастают основные и уменьшаются кислотные свойства:

Al(OH) ₃	Ga(OH) ₃	In(OH) ₃	Tl(OH) ₃
амфотерные		больше основные, чем кислотные	только основные
→			
основные свойства увеличиваются			

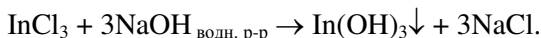
Нерастворимые в воде студенистые осадки Al(OH)₃ и Ga(OH)₃ неопределенного гидратного состава можно получить при взаимодействии растворов солей Al(III) или Ga(III) с растворами аммиака или карбонатов:



Осадки Al(OH)₃ и Ga(OH)₃ взаимодействуют с растворами щелочей с образованием растворов *гидроксоалюминатов* и *гидроксогаллатов*, соответственно:



Гидроксид индия(III) можно осадить из растворов его солей растворами щелочей или аммиака:



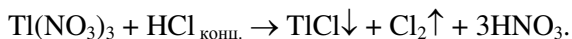
Гидроксоиндаты образуются только при большом избытке концентрированных растворов щелочей:



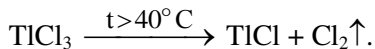
Для получения гидратированного оксида таллия(III) используют реакцию окисления соединений таллия(I) сильными окислителями в щелочной среде, например:



Соединения Tl(III) обладают окислительными свойствами ($E^0(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1,25 \text{ В}$), например:



Хлорид таллия(III) известен, но начинает разлагаться выше 40°C :



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

6.1. Какие значения степеней окисления могут проявлять элементы 13 группы?

Как для этих элементов при передвижении вниз по группе изменяются:

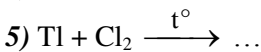
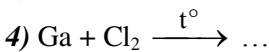
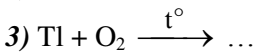
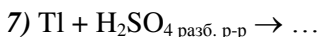
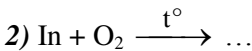
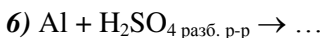
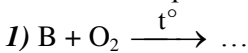
- a)* металлические свойства;
- б)* устойчивость соединений в степенях окисления +1 и +3?

6.2. Как получают бор, алюминий, галлий, индий и таллий в промышленности? Отметьте особенности проведения этих процессов и напишите уравнения реакций.

6.3. Сравните взаимодействие простых веществ, образованных элементами 13 группы (B, Al, Ga, In, Tl):

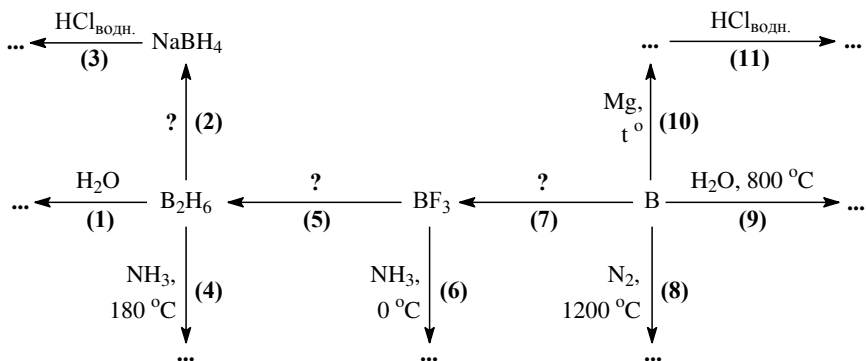
- a)* с простыми веществами при нагревании (O_2 , галогенами и др.);
- б)* с кислотами-неокислителями (HCl , H_2SO_4 разб.);
- в)* с концентрированной азотной кислотой при нагревании;
- д)* с концентрированным раствором щелочей.

Подтвердите свой ответ, закончив уравнения реакций:



6.4. Взаимодействует ли бор с водородом? Какие бинарные соединения бора с водородом известны (приведите 2-3 примера)? Существует ли моноборан BH_3 ? На примере молекулы диборана отметьте особенности строения боранов. Сравните сгорание дисилана и диборана на воздухе (приведите уравнения реакций).

6.5. Напишите уравнения реакций (с условиями их проведения), соответствующих приведенной схеме одностадийных превращений:



6.6. Как изменяются кислотно-основные свойства в ряду оксидов (гидроксидов) Э(III), где Э = В, Al, Ga, In, Tl?

Соединения какого из элементов 13 группы в степени окисления +3 проявляют окислительные свойства? Как обычно получают эти соединения в лаборатории?

Подтвердите свой ответ, закончив уравнения реакций:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}_{\text{тв.}} \xrightarrow{t^\circ} \dots$ | 6) $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}_{\text{тв.}} \xrightarrow{t^\circ} \dots$ |
| 2) $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NaOH}_{\text{р-р}} \rightarrow \dots$ | 7) $\text{TlNO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{KOH}_{\text{конц. р-р}} \rightarrow \dots$ |
| 3) $\text{GaCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{р-р}} \rightarrow \dots$ | 8) $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2_{\text{водн.}} \rightarrow \dots$ |
| 4) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}_{\text{конц. р-р}} \rightarrow \dots$ | 9) $\text{Tl}(\text{OH})_3 + \text{HI}_{\text{конц.}} \rightarrow \dots$ |
| 5) $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3_{\text{изб. конц. р-р}} \rightarrow \dots$ | 10) $\text{TlCl}_3_{\text{тв.}} \xrightarrow{t^\circ} \dots$ |

6.7. Качественной реакцией на борную кислоту и ее соли является взаимодействие с концентрированной серной кислотой и этанолом. Образующийся борноэтиловый эфир при поджигании сгорает на воздухе ярко-зеленым пламенем. Напишите уравнения реакций образования борноэтилового эфира из тетрабората натрия в присутствии $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц.}}$, а также сгорания образующегося эфира на воздухе.

6.8. Используя в качестве исходных соединений *только* ортоборную кислоту, кристаллический хлорид натрия и воду *получите* не менее пяти веществ, содержащих бор. При необходимости, Вы можете также использовать любые растворители, электрический ток и электрическое оборудование. Напишите уравнения всех реакций с указанием условий их проведения.

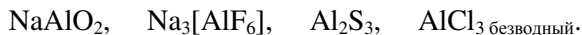
6.9. Сравните взаимодействие следующих галогенидов элементов 13 группы:

- a) BCl_3 и BF_3 с водой;
- б) BCl_3 и BF_3 с избытком раствора NaOH ;
- в) AlCl_3 и TiCl_3 с раствором Na_2S .

Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

6.10. Напишите уравнения всех реакций (с указанием условий их проведения), с помощью которых *только* из природных:

бокситов (Al_2O_3), серы (S), флюорита (CaF_2), галита (NaCl) и воды можно *получить*:



Глава 7. Элементы 1 группы (щелочные металлы)

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Общая характеристика элементов

К элементам 1 группы ПС (щелочным металлам) относят литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, не имеющих стабильных изотопов. Основные характеристики этих элементов представлены в таблице.

<i>Валентные электроны</i>	ns^1	
<i>Ковалентность атомов</i>	1	
<i>Степени окисления</i>	0	+1
<i>Примеры соединений</i>	химически активные металлы Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	M_2O , MF, M_2S

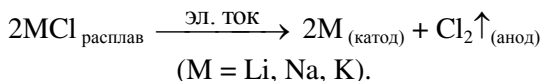
Основные природные источники

<i>Элемент</i>	<i>Соединения</i>
Na	NaCl (галит), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит, глауберова соль)
K	KCl (сильвин), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит)
Li, Rb, Cs	рассеянные элементы: как правило, спутники Na и K, алюмосиликаты (сподумен (для Li), лепидолит (для Rb), поллуцит (для Cs))
Fr	продукт радиоактивного распада урана, содержится в урановых рудах

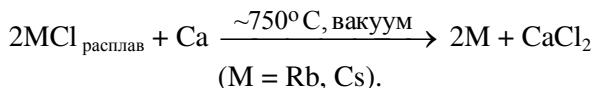
Простые вещества

Методы получения (промышленные)

Литий, натрий и калий получают электролизом расплавов MCl:

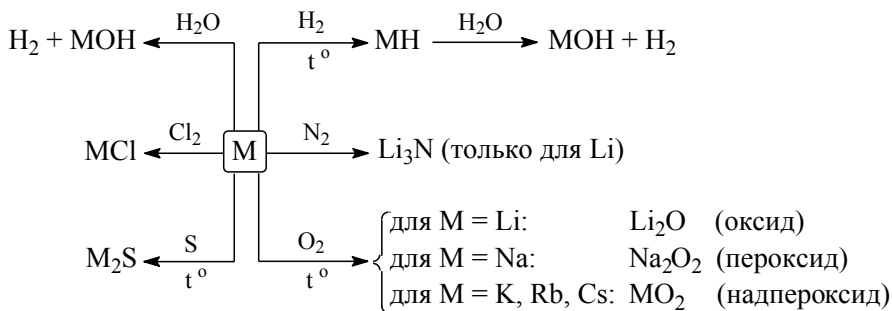


Для получения металлического рубидия и цезия восстанавливают расплавленные хлориды металлическим кальцием при 750 °С при пониженном давлении:



Химические свойства

Все щелочные металлы – химически очень активные элементы: взаимодействуют со многими неметаллами (галогенами, кислородом, серой, водородом и др.), водой (Rb и Cs взаимодействуют даже со льдом при температуре ниже –100 °С). На воздухе они легко окисляются, поэтому их хранят под слоем парафинового масла или керосина.



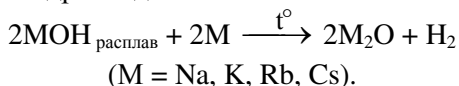
Литий резко отличается по свойствам от аналогов по группе, но похож на Mg (диагональное сходство), например:

- только Li (как и Mg) взаимодействует с азотом N₂, образуя нитрид Li₃N (аналогично Mg₃N₂);
- только Li (как и Mg) образует плохо растворимые соли – Li₂CO₃ (как и MgCO₃), LiF (как и MgF₂), Li₃PO₄.

Соединения щелочных металлов

Получение и взаимодействие с водой пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных металлов обсуждалось ранее (см. главу 3 «Элементы 16 группы (халькогены)»).

Несмотря на то, что оксид образуется лишь при сгорании лития в кислороде, оксиды остальных щелочных металлов известны и могут быть получены из гидроксидов:



При взаимодействии оксидов с водой образуются растворы гидроксидов:



Все MOH – сильные и хорошо растворимые в воде основания – щелочи. Они реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде, например: NaX (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, ClO₃⁻, 1/2SO₄²⁻, 1/2CO₃²⁻, 1/3PO₄³⁻ и др.). Эти соли в воде практически не подвергаются гидролизу по катиону.

Среди малорастворимых в воде солей отметим KClO₄.

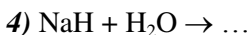
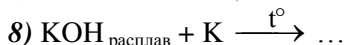
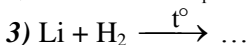
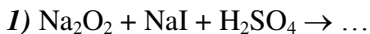
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

7.1. Напишите общую электронную конфигурацию щелочных металлов. Какие значения степеней окисления проявляют щелочные металлы в своих соединениях?

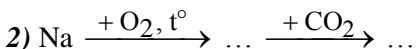
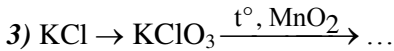
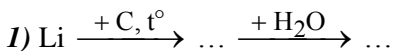
7.2. В виде каких минералов встречаются в природе щелочные металлы? Как обычно получают щелочные металлы (приведите уравнения реакций с указанием условий их проведения)?

7.3. Охарактеризуйте химическую активность щелочных металлов. Какие продукты образуются при сгорании различных щелочных металлов в кислороде? Приведите уравнения реакций.

7.4. Закончите уравнения следующих реакций:



7.5. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим схемам превращений:



7.6. ЗАО «Завод редких металлов» находится в г. Новосибирске и является единственным в России крупным предприятием по выпуску широкого спектра соединений цезия высокой чистоты.

Одним из наиболее значимых природных источников цезия является минерал "поллуцит", приблизительный состав которого можно выразить формулой $\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{27}$.

Существует несколько промышленных схем (схемы **а - в**) извлечения цезия из поллуцита.

а) кипячение поллуцита с 7 М H_2SO_4 в течение 30 часов. Выпавшую кремниевую кислоту отфильтровывают и раствор концентрируют. При этом выделяются бесцветные кристаллы, которые содержат *и цезий, и алюминий*.

б) кипячение поллуцита с концентрированной соляной кислотой в присутствии иода и азотной кислоты. При этом цезий выделяется в составе ярко-желтой соли.

в) кипячение поллуцита с концентрированной соляной кислотой, отделение кремниевой кислоты и последующее добавление к оставшемуся солянокислому маточному раствору SbCl_3 . Выделившийся кристаллический продукт фильтруют, обрабатывают большим количеством воды, отделяют от белого аморфного осадка и упаривают бесцветный раствор досуха.

Напишите уравнения реакций, протекающих при извлечении цезия по схемам **а)**, **б)** и **в)**.

Глава 8. Элементы 2 группы (Be, Mg, щелочноземельные металлы)

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Общая характеристика элементов

К элементам 2 группы ПС относят бериллий, магний, щелочноземельные металлы – кальций, стронций и барий, а также радий, являющийся радиоактивным. Основные характеристики этих элементов представлены в таблице.

<i>Валентные электроны</i>	ns^2	
<i>Ковалентность атомов</i>	2	
<i>Степени окисления</i>	0	+2
<i>Примеры соединений</i>	M	MO, MF ₂ , MS

Основные природные источники

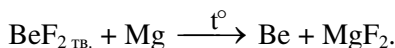
<i>Элемент</i>	<i>Соединения</i>
Be	3BeO · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ (берилл)
Mg	CaCO ₃ · MgCO ₃ (доломит), KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O (карналлит)
Ca	CaCO ₃ (кальцит), CaF ₂ (флюорит), CaSO ₄ (ангидрит), CaSO ₄ · 2H ₂ O (гипс)
Sr	SrCO ₃ (стронцианит), SrSO ₄ (целестин)
Ba	BaCO ₃ (витерит), BaSO ₄ (барит)
Ra	продукт радиоактивного распада урана, содержится в урановых рудах

Простые вещества

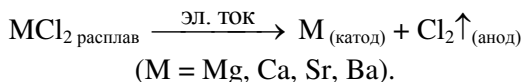
Методы получения (промышленные)

Переработка берилла очень сложна. Одна из основных задач этого процесса – разделение бериллия и алюминия. По многим свойствам Be и Al, а также их соединения, очень похожи (диагональное сходство).

Один из способов разделения бериллия и алюминия основан на спекании берилла с $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Продуктами этого взаимодействия являются $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ и $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, которые имеют различную растворимость в воде, что позволяет их разделить. При обработке плава водой бериллий переходит в раствор в виде BeF_2 , который далее восстанавливают металлическим магнием (магнийтермическое восстановление):

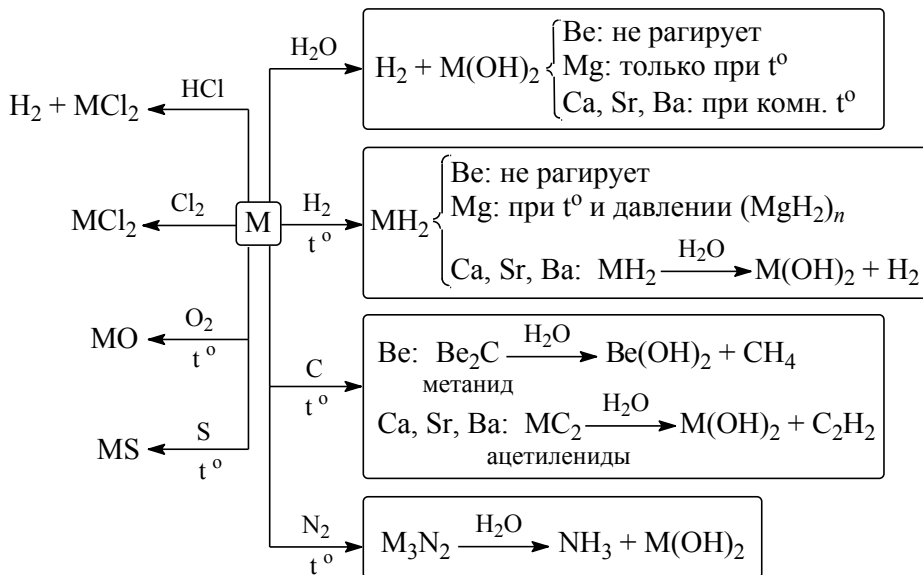


Остальные металлы (Mg, Ca, Sr, Ba) получают электролизом расплавов хлоридов:

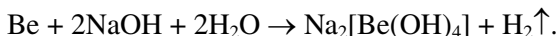


Химические свойства

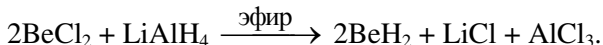
Все металлы 2 группы химически довольно активные элементы и их активность возрастает вниз по группе. Бериллий и магний по свойствам значительно отличаются от щелочноземельных металлов. Щелочноземельные металлы быстро окисляются на воздухе (их хранят под слоем парафинового масла или керосина), а бериллий и магний долго сохраняют металлический блеск (при комнатной температуре они устойчивы к действию кислорода и воды).



Подобно алюминию, бериллий взаимодействует с растворами щелочей, образуя гидроксобериллаты:



Бериллий не реагирует с водородом даже при нагревании. Гидрид бериллия имеет полимерное строение $(BeH_2)_n$, получают его косвенным путем:

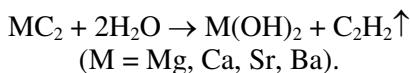


Магний взаимодействует с водородом только при нагревании и высоком давлении. При этом образуется гидрид $(MgH_2)_n$, также имеющий полимерное строение.

В отличие от других металлов 2 группы, бериллий образует карбид состава Be_2C . Этот карбид относится к метанидам, поскольку водой полностью гидролизуется с образованием метана:

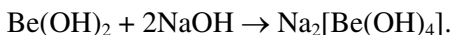
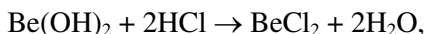


Остальные металлы образуют карбиды состава MC_2 , которые относятся к ацетиленидам:

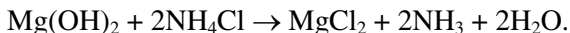
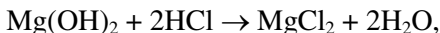


Соединения металлов 2 группы

Оксид и гидроксид бериллия – амфотерные соединения, взаимодействуют с растворами кислот и щелочей:



Оксид магния медленно взаимодействует с водой, постепенно превращаясь в плохорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$. Гидроксид магния проявляет основные свойства: практически не взаимодействует с растворами щелочей, но растворяется в растворах кислот или водном хлориде аммония.



Раствор, содержащий соли $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_3 , называют «магнезиальной смесью». Этот реактив используют в аналитической химии для определения фосфат-ионов в виде белого осадка $Mg(NH_4)PO_4$ ($K_L \sim 10^{-12}$).

Гидроксид кальция – плохорастворим в воде, остальные гидроксиды – довольно хорошо растворимы. В водном растворе гидроксиды щелочноземельных металлов $M(OH)_2$ (M = Ca, Sr, Ba) являются сильными основаниями – щелочами. Они реагируют с кислотами с образованием соответствующих солей.

Хорошо растворимые в воде соли Ca, Sr и Ba: MX_2 (X = Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , $1/2S^{2-}$). Эти соли в воде практически не подвергаются гидролизу по катиону.

Малорастворимые в воде соли: MSO_4 , MCO_3 , $M_3(PO_4)_2$ (M = Ca, Sr, Ba).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

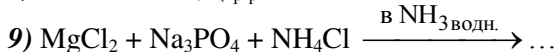
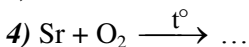
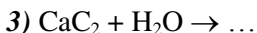
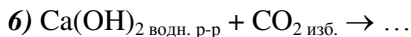
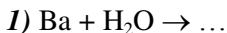
8.1. Напишите общую электронную конфигурацию металлов 2 группы. Какие значения степеней окисления проявляют эти металлы в своих соединениях?

8.2. В виде каких минералов встречаются в природе элементы 2 группы? Как обычно получают металлы этой группы (приведите уравнения реакций с указанием условий их проведения)?

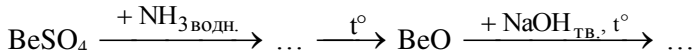
8.3. Охарактеризуйте химическую активность металлов 2 группы. Какие из этих металлов обладают наименьшей химической активностью? В чем заключается диагональное сходство бериллия и алюминия (приведите 2-3 примера уравнений реакций)?

8.4. Механическую смесь порошков В, Ве, Са и Al нагрели при высокой температуре в атмосфере азота. Полученную охлажденную реакционную смесь обработали водой. Напишите уравнения происходящих реакций и определите количество выделившегося газа, если исходная смесь содержала по 0,1 моля каждого элемента.

8.5. Закончите уравнения следующих реакций:



8.6. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



Глава 9. Элементы 18 группы (инертные газы)

КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Общая характеристика элементов

К элементам 18 группе ПС (инертные (благородные) газы) относят гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон, который является радиоактивным элементом. Основные характеристики этих элементов представлены в таблице.

Э	Электронная конфигурация	Первый потенциал ионизации (I_1), эВ	Энергия возбуждения $ns^2 \rightarrow ns^1(n+1)s^1$ (для He) или $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s^1$ (для остальных Э), эВ	Степени окисления
He	$1s^2$	24,6	19,8	0
Ne	ns^2np^6	21,6	16,6	0
Ar		15,8	11,5	0
Kr		14,0	9,9	0, +2
Xe		12,1	8,3	0, +2, +4, +6, +8

В атомах всех элементов этой группы внешние электронные оболочки в основном состоянии полностью заполнены (имеют 2 (для He) или 8 (для остальных Э) электронов на валентном уровне). Как следствие этого, значения потенциалов ионизации I_1 велики и не компенсируются энергиями образования ковалентных химических связей. Значения энергий возбуждения валентных электронов также велики, но меньше энергий I_1 , поэтому для тяжелых элементов группы (Kr, Xe и, вероятно, Rn) можно ожидать образование устойчивых соединений с ковалентными связями.

Основные природные источники

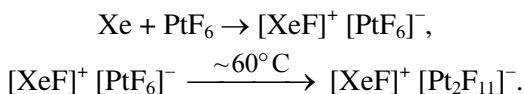
Гелий – второй (после водорода) элемент по распространенности во Вселенной, значительная часть гелия содержится на Солнце. Содержание инертных газов на Земле суммарно составляет около 1%. Основным источником гелия является природный газ, в котором он содержится в качестве примеси.

В незначительных количествах Ar, Kr, Ne, Xe содержатся в атмосферном воздухе. Некоторые инертные газы образуются в земной коре при радиоактивном распаде тяжелых элементов (U, Th, Ra).

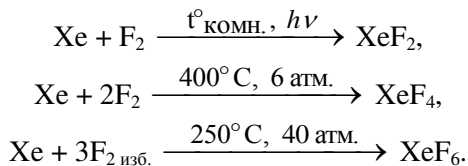
Общая характеристика химических свойств

Первые соединения, которые были получены для инертных газов – клатраты (построены по принципу "гость – хозяин", атомы "гостя" связаны с молекулами "хозяина" Ван-дер-Ваальсовыми связями). Например, замораживая воду в присутствии Ar , Kr , Xe и Rn можно получить соединения состава $\text{Э} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$.

Значительно позднее Нилом Бартлеттом (1962 г.) были получены соединения с ксенонсодержащими катионами:



Из простых веществ непосредственно с тяжелыми благородными газами (Kr, Xe, Rn) взаимодействует только фтор. При этом образуются фториды, состав которых зависит от условий проведения реакций и соотношения реагентов:



Фториды гелия, неона и аргона до настоящего времени не получены.

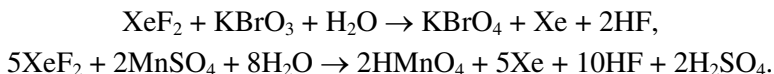
Соединения ксенона

Фториды

Наиболее известны из фторидов XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , представляющие собой белые кристаллические вещества (методы получения – см. стр. 49).

Сильные окислительные свойства:

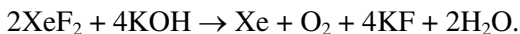
Даже низший фторид ксенона XeF_2 проявляет сильные окислительные свойства и окисляет многие элементы до высших степеней окисления. Например, броматы до перброматов или соединения Mn(II) до соединений Mn(VII):



Гидролиз:

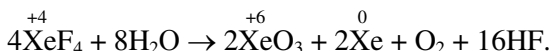
- **Гидролиз XeF_2**

Сопровождается окислением воды. В щелочной среде эта реакция идет быстро, а в нейтральной и кислой среде – медленно:



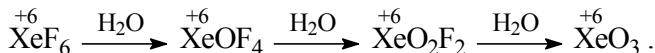
- **Гидролиз XeF_4**

Одновременно с гидролизом происходят реакции диспропорционирования Xe^{+4} и окисления воды:



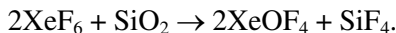
- **Гидролиз XeF_6**

Гидролизуется ступенчато без изменения степени окисления:



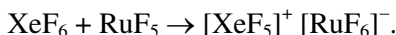
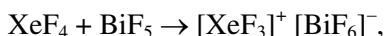
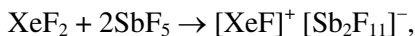
Фторирующие свойства:

Фториды ксенона более удобные фторирующие агенты, чем агрессивный F_2 , например:

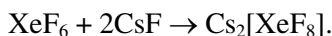
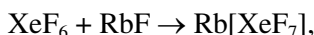


Реакции комплексообразования:

Фториды ксенона способны образовывать как катионные, так и анионные комплексы. Так, например, *катионные комплексы* образуются при взаимодействии фторидов ксенона с фторидами As, Sb или Bi, а также некоторых платиновых металлов:



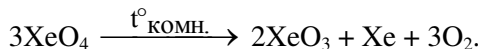
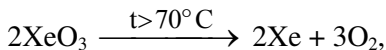
Анионные комплексы образуются при взаимодействии фторидов ксенона с фторидами тяжелых щелочных металлов (рубидия и цезия) в безводных растворителях:



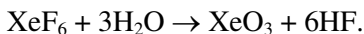
$Cs_2[XeF_8]$ – желтые кристаллы, устойчивые до 430 °С.

Кислородсодержащие соединения

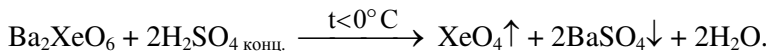
Ксенон образует два оксида – XeO_3 , XeO_4 . Оба оксида неустойчивы и разлагаются со взрывом:



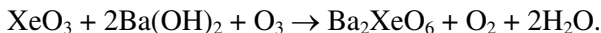
XeO_3 обычно получают гидролизом XeF_6 :



XeO_4 получают действием концентрированной серной кислоты на перксенаты при охлаждении:



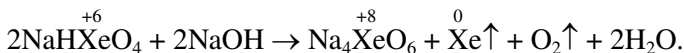
Перксенаты обычно получают при обработке озонем XeO_3 в водном растворе щелочи:



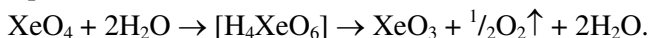
При взаимодействии XeO_3 с разбавленными растворами щелочей можно выделить кислые соли несуществующей ксеноновой кислоты (H_2XeO_4):



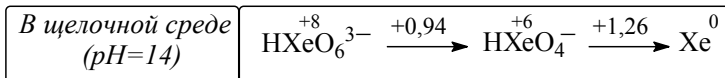
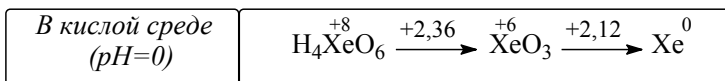
Однако при добавлении избытка щелочи происходит реакция диспропорционирования:



При действии воды на XeO_4 образуется перксеновая кислота H_4XeO_6 , которая не выделена в индивидуальном состоянии, т.к. быстро разлагается:

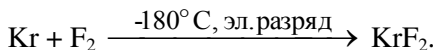


Все кислородсодержащие соединения ксенона – *сильные окислители* (особенно в кислой среде), о чем свидетельствуют значения электродных потенциалов E^0 , В:



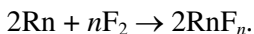
Соединения криптона и радона

Соединения криптона менее устойчивы и могут быть получены лишь при очень низких температурах и особых условиях, например:

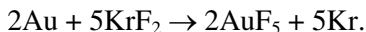


При комнатной температуре KrF_2 разлагается на простые вещества.

При фторировании радона образуется смесь различных фторидов, исследование состава, строения и свойств которых несколько затруднено ввиду радиоактивности радона ($\tau_{1/2} = 3,82$ дня):



Дифторид криптона – *очень сильный окислитель*, который способен окислять многие даже малоактивные металлы до соединений в высоких степенях окисления, например:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

9.1. Напишите электронные конфигурации инертных газов. Чем обусловлена их низкая химическая активность? Для каких из них следует ожидать образование соединений?

9.2. Перечислите основные природные источники инертных газов. Где находят применение инертные газы?

9.3. Какие инертные газы образуют клатраты (приведите примеры)? Какова природа связей в этих соединениях? Почему гелий и неон не образуют клатраты?

9.4. Какие фториды ксенона наиболее известны? Как их получают? Известны ли фториды аргона и радона?

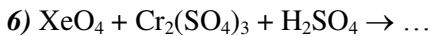
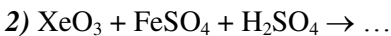
Напишите уравнения реакций гидролиза фторидов ксенона.

Проявление каких свойств наиболее характерно для фторидов ксенона в окислительно-восстановительных реакциях? Приведите уравнения реакций, подтверждающих Ваш ответ.

Приведите примеры реакций, характеризующих для фторидов ксенона: **а)** фторирующие свойства; **б)** их участие в реакциях комплексообразования.

9.5. Какие оксиды ксенона известны? Как их получают?

Закончите уравнения следующих реакций:



9.6. Какие соединения ксенона можно использовать для окисления бромата калия до пербромата? Подтвердите свой ответ справочными термодинамическими данными.

9.7. Используя правила Гиллеспи с дополнением Найхольма, определите геометрическое строение следующих соединений:



Учебное издание

кандидат химических наук, доцент
Ильин Максим Анатольевич

доктор химических наук, профессор
Крылова Людмила Федоровна

Сборник вопросов и заданий
Химия непереходных элементов:
14, 13, 1, 2 и 18 группы

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Формат 70×100/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.