



Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Н.В. Мещеряков, С.А. Старых

Справочник олимпиадника. Химия элементов

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

МОСКВА, 2021

Научно-издательский центр «Луч»

УДК 376:54
ББК 24
М56

Мещеряков Н.В., Старых С.А.

М56 Справочник олимпиадника. Химия элементов. — М: ООО
«Луч», 2021. — 188 с. — 300 экз.
ISBN 978-5-87140-458-4

Настоящее пособие предназначено для школьников и студентов, готовящихся к различным олимпиадам по химии.

В книге содержится теоретический материал по химии элементов в сжатом виде, дополненный физическими свойствами элементов и сведениями об истории открытия элементов.

УДК 376:54
ББК 24

Рецензенты

к.х.н. Г.Ю. Алешин, к.х.н. Е.Д. Демидова

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

ISBN 978-5-87140-458-4

© Н.В. Мещеряков, С.А. Старых, 2021
© Н.И. Морозова, оформление, 2021

Оглавление

ВОДОРОД	6
1 ГРУППА	10
2 ГРУППА	16
БОР	22
AL, GA, IN, TL	28
УГЛЕРОД	36
SI, GE, SN, PB	42
АЗОТ	48
ФОСФОР	58
AS, SB, BI	64
КИСЛОРОД	72
S, SE, TE	75
17 ГРУППА	85
18 ГРУППА	94
3 ГРУППА	98
ЛАНТАНОИДЫ	102
АКТИНОИДЫ	113
4 ГРУППА	123
5 ГРУППА	129
6 ГРУППА	137
7 ГРУППА	146
FE, CO, NI	154
ПЛАТИНОИДЫ	164
11 ГРУППА	174
12 ГРУППА	180
ЛИТЕРАТУРА	186

Предисловие

Данное пособие предназначено для подготовки старшеклассников к написанию теоретических туров различных олимпиад по химии. Каждая предметная олимпиада представляет собой отдельное соревнование по тем или иным научным дисциплинам. Их общая цель – способствовать популяризации науки и выявлению талантливых учеников. Хотя соревнования проводятся среди школьников, уровень сложности заданий обычно очень высок, поэтому успешное выступление на олимпиадах из Перечня олимпиад школьников Министерства образования и науки России даёт ряд льгот при поступлении в высшие учебные заведения.

Практически в каждой химической олимпиаде, за исключением тех, которые проводятся по определённому разделу химии (например, по органической химии), встречаются задания по неорганической химии. Изучение этого раздела химии начинается сразу же, как только в школьном курсе появляется новый предмет – химия.

Эта книга ориентирована на то, чтобы помочь читателю успешно справиться с заданиями олимпиад из Перечня, но не предназначена для первичного знакомства с предметом неорганической химии. В данном пособии вы найдете описание химических свойств элементов и примеры химических реакций и соединений, образуемых данными элементами. Книга условно разделена на две части. В первой части рассматривается химия *s*- и *p*-элементов, во второй – химия переходных металлов (*d*- и *f*-элементы). Каждая часть представляет собой совокупность разделов, посвященных отдельным элементам либо целой их группе. Каждый раздел содержит в себе описание минералов, историю открытия и краткое описание физических свойств рассматриваемых в нем элементов и их соединений.

Внимательно изучив материалы, собранные в данном пособии, вы сможете угадывать соединения, зашифрованные в тех или иных задачах, не прибегая к расчётам, с лёгкостью решать химические цепочки. Рисунки, приведенные в книге, позволят развить пространственное воображение, представление о форме и структуре соединений. Всё это поможет сэкономить драгоценные минуты при написании теоретических туров химических олимпиад, а также получить заветные баллы и показать отличный результат на олимпиадах Всероссийского уровня.

Участвуя во многих олимпиадах по химии, мы задавались вопросом: «По каким книгам эффективнее и быстрее всего можно подготовиться к олимпиадам?» Обычно для этих целей рекомендуют издания, состоящие из двух и более томов, по 600–800 страниц в

каждом. Конечно, данные книги очень полезны и представляют огромный интерес, но быстро подготовиться по ним к предстоящим олимпиадам – задача не из лёгких. Поэтому мы решили написать собственное пособие, которое будет ориентировано на то, чтобы помочь старшеклассникам быстро и качественно подготовиться к предстоящим умственным состязаниям.

Для создания данного пособия была использована разнообразная научная литература, которую нам рекомендовали ведущие специалисты в области химии, когда мы сами начинали свой путь. Мы старались сделать это пособие максимально информативным и структурированным для наибольшего удобства и лёгкости изучения данного предмета.

Желаем успехов!

Мещеряков Николай и Старых Сергей

Водород

История открытия

Как горючий (воспламеняемый) воздух (*inflammable air*) или «горючий пар» (*varor inflammabilis*) водород известен довольно давно. Его получали действием кислот на металлы, наблюдали горение и взрывы гремучего газа Парацельс, Бойль, Лемери и другие ученые XVI–XVIII веков. Лавуазье, занимавшийся в 1779 г. исследованием состава воды путем ее синтеза и разложения, назвал водород *Hydrogine* (водород), или *Hydrogene* (гидрожен), от греч. *гидор* – «вода» и *гайноме* – «произвожу», «рождаю». Номенклатурная комиссия в 1787 году приняла словопроизводство *Hydrogene* от *геннао*, «рождаю». В «Таблице простых тел» Лавуазье водород (*Hydrogene*) упомянут в числе пяти (свет, теплота, кислород, азот, водород) «простых тел, относящихся ко всем трем царствам природы и которые следует рассматривать как элементы тел»; в качестве старых синонимов названия *Hydrogene* Лавуазье называет горючий газ (*gaz inflammable*), основание горючего газа. Изотопы водорода были открыты в 30-х годах текущего столетия и быстро приобрели большое значение в науке и технике. В конце 1931 г. Юри, Брекуэдд и Мэрфи исследовали остаток после длительного выпаривания жидкого водорода и обнаружили в нем тяжелый водород с атомным весом 2. Этот изотоп назвали дейтерием (*Deuterium*, D) от греч. «другой», «второй». Спустя четыре года в воде, подвергнутой длительному электролизу, был обнаружен еще более тяжелый изотоп водорода ^3H , который назвали тритием (*Tritium*, T), от греч. «третий».

Физические свойства

Молекула H_2 неполярна. При нормальных условиях водород представляет собой бесцветный газ, без запаха и вкуса, с плотностью 0,08987 г/л, практически не растворяющийся в воде. Водород хорошо растворим во многих металлах (Ni, Pt, Pd и др.), особенно в палладии (850 объёмов H_2 на 1 объём Pd). С растворимостью водорода в металлах связана его способность диффундировать через них; диффузия через углеродистый сплав (например, сталь) иногда сопровождается разрушением сплава вследствие взаимодействия водорода с углеродом (так называемая декарбонизация). Практически не растворим в серебре.

Свойства основных изотопов водорода

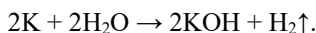
	Масса, а.е.м	Период полураспада	Спин	Содержание в природе, %	Тип распада
^1H	1,007 825 032 07(10)	стабилен	$+1/2$	99,9885(70)	—
^2H	2,014 101 777 8(4)	стабилен	+1	0,0115(70)	—
^3H	3,016 049 277 7(25)	12,32(2) года	$+1/2$	—	β^-

Свойства простых веществ

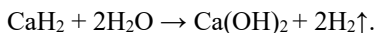
	$t_{\text{пл.}} \text{ (K)}$	$t_{\text{кип.}} \text{ (K)}$
H_2	13,96	20,39
D_2	18,65	23,67
T_2	20,63	25,04

Методы получения

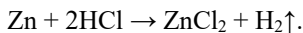
Взаимодействие щелочных и щелочноземельных металлов с водой:



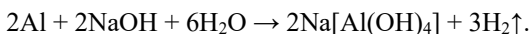
Гидролиз гидридов:



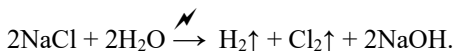
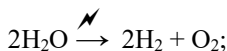
Взаимодействие активных металлов с кислотами – неокислителями:



Взаимодействие алюминия (цинка, кремния) с водными растворами щелочей:



Электролиз воды и водных растворов щелочей и солей:



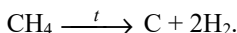
Пропускание паров воды над раскалённым углём:



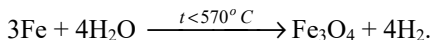
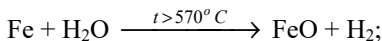
Конверсия метана:



Крекинг метана:



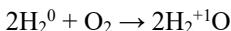
Железопаровой способ:



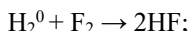
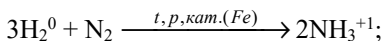
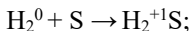
Химические свойства

Свойства водорода в степени окисления 0

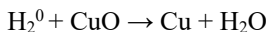
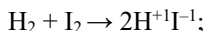
Водород (0) существует в форме H_2 и в большинстве случаев выступает в роли восстановителя.



(со взрывом при поджоге);

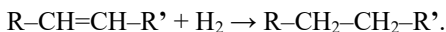


(со взрывом);



(метод получения малоактивных металлов Pb, Mo, W, Ni, Cu и др. из их оксидов).

Гидрирование органических соединений:

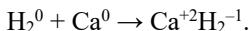
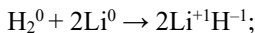


Свойства водорода в степени окисления –1

Водород (–1) образует гидриды нескольких типов:

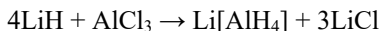
- Солеподобные (с щелочными и щелочноземельными, кроме Mg и Be);
- Металлические (с *d*-элементами);
- Полимерные (Be, Mg, Cu, Zn, Al).

Солеподобные гидриды являются ионными соединениями.



Гидриды щелочных металлов очень устойчивы, $t_{\text{пл}}(\text{LiH}) = 680^\circ \text{C}$.

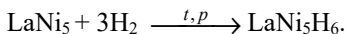
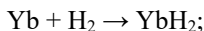
Образование комплексных гидридов:



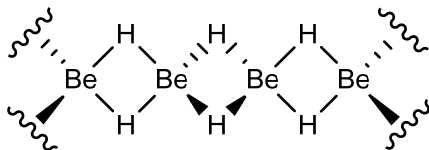
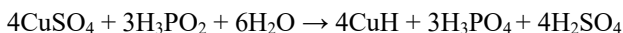
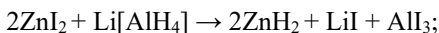
($\text{Li}[\text{AlH}_4]$ используется как сильный восстановитель);



Металлические гидриды обладают проводимостью, нестехиометричны.



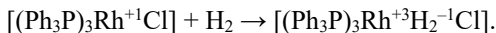
Полимерные гидроксиды устойчивы к действию H_2O .



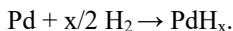
Полимерное строение гидрида бериллия

Водород может образовывать водородные связи, чем объясняются anomальные свойства воды. Также из-за этого могут существовать ионы гидроксония состава: H_3O^+ , $\text{H}_9\text{O}_4^+([\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_4^-]$, $[\text{H}_9\text{O}_4^+][\text{AuCl}_4^-]$.

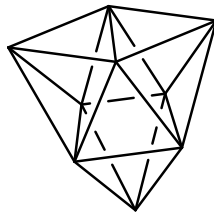
Существуют катализаторы гидрирования, самым эффективным из них является катализатор Уилкинсона – $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$.



Некоторые металлы обладают способностью поглощать водород, переводя его в атомарное состояние.



Также существуют комплексные гидриды с высоким КЧ. $(\text{K}_2[\text{TcH}_9])$ и $\text{Na}_2[\text{ReH}_9]$ имеют КЧ 9 в форме тригональной трёхшапочной призмы).



Координационный полиэдр $[\text{ReH}_9]^{2-}$

1 группа

История открытия

Литий. Был открыт в 1817 году шведским химиком и минералогом А. Арфведсоном сначала в минерале петалите $(\text{Li,Na})[\text{Si}_4\text{AlO}_{10}]$, а затем в сподумене $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и в лепидолите $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F,OH})_2$. Свое название получил из-за того, что был обнаружен в «камнях» (греч. *литос* – «камень»). В 1818 году английский химик Г. Дэви электролизом расплава гидроксида лития получил кусочек металла. Получить свободный металл в достаточных количествах удалось впервые только в 1855 году путем электролиза расплавленного хлорида.

Натрий. Соединения натрия используются с глубокой древности. Натрий впервые был получен английским химиком Хемфри Дэви электролизом расплава гидроксида натрия. Дэви сообщил об этом 19 ноября 1807 года в Бэкеровской лекции (в рукописи лекции Дэви указал, что он открыл калий 6 октября 1807 года, а натрий – через несколько дней после калия),

Калий. Соединения калия используются с глубокой древности. 19 ноября 1807 года Х. Дэви сообщил о выделении калия электролизом расплава едкого кали КОН и назвал его «потасий» (лат. *potassium*). В 1809 году Л.В. Гильберт предложил название «калий» (лат. *kalium*, от араб. *аль-кали* – «поташ»). Это название вошло в немецкий язык, оттуда проникло в большинство языков Северной и Восточной Европы (в том числе русский) и «победило» при выборе символа для этого элемента – К.

Рубидий. В 1861 году немецкие учёные Роберт Вильгельм Бунзен и Густав Роберт Кирхгоф, изучая с помощью спектрального анализа природные алюмосиликаты, обнаружили в них новый элемент, впоследствии названный рубидием по цвету наиболее сильных линий спектра.

Цезий. Был открыт в 1860 году немецкими учёными Р.В. Бунзеном и Г.Р. Кирхгофом в водах Бад-Дюркхаймского минерального источника в Германии методом оптической спектроскопии, тем самым став первым элементом, открытым при помощи спектрального анализа. В чистом виде цезий впервые был выделен в 1882 году шведским химиком К. Сеттербергом при электролизе расплава смеси цианида цезия (CsCN) и бария.

Минералы**Литий:**

Сподумен – $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$;
 лепидолит – $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5}[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$.

Натрий:

Бура (тинкал, боракс) – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 галит (поваренная соль, каменная соль) – NaCl ;
 глауберова соль – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
 чилийская селитра – NaNO_3 ;
 криолит – Na_3AlF_6 .

Калий:

Сильвин – KCl ;
 сильвинит – $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$;
 лунный камень (адуляр) – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$;
 ортоклаз – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$.

Рубидий:

Карналлит – $(\text{K}, \text{Rb})\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Цезий:

Авогадрит – $(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$

Физические свойства

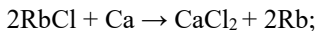
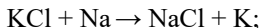
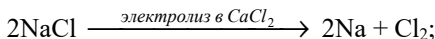
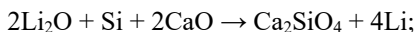
Очень мягкие металлы, легко режутся ножом. На срезе белого цвета с серебристым металлическим блеском, исчезающим на воздухе из-за окисления.

	ρ (г/см ³)	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C
Li	0,534	180,5	1330
Na	0,968	97,794	882,940
K	0,862	63,5	759
Rb	1,532	39,30	688
Cs	1,93	28,5	671

Окрашка пламени соединениями элементов

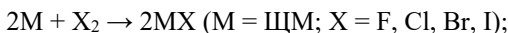
Li	Малиновый
Na	Жёлтый
K	Фиолетовый
Rb	Красно-фиолетовый
Cs	Синий

Методы получения

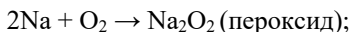
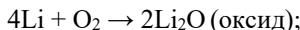


Химические свойства

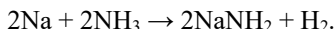
Свойства простых веществ



Окисление кислородом:



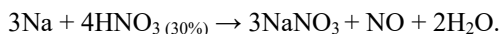
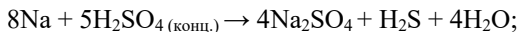
Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке и его производных – аминах и амидах:



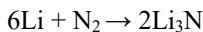
Растворение в кислотах:



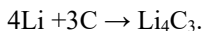
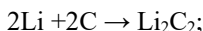
Растворение в кислотах-окислителях: с кислотами-окислителями реагируют бурно, восстанавливая их наиболее глубоко.

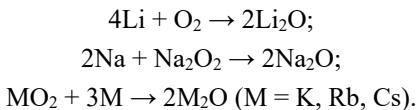
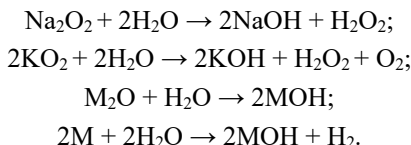
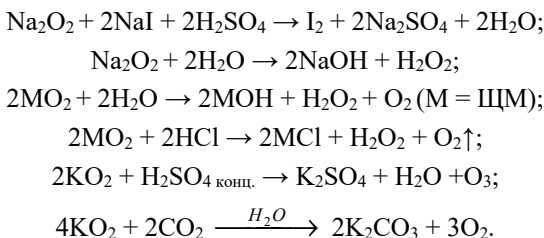


Особенности Li в степени окисления 0:

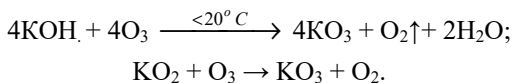


(другие ЩМ вступают в подобную реакцию только при действии электрического разряда).

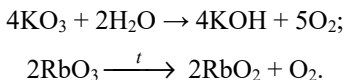


Свойства соединений в степени окисления +1**Оксиды:****Гидроксиды:****Свойства пероксидов и надпероксидов щелочных металлов:****Озониды:**

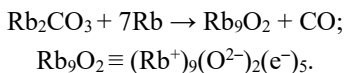
Получение:



Свойства:



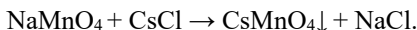
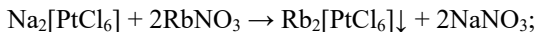
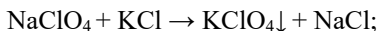
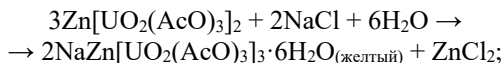
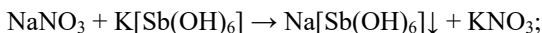
Rb и Cs в степени окисления +1 образуют субоксиды вида Rb_6O , Cs_{11}O_3 , Cs_4O , $\text{Cs}_7\text{O}\dots$



Большинство солей щелочных металлов (кроме Li) хорошо растворяются в воде.

Цвета кислородных соединений при 0°C				
	O ²⁻	O ₂ ²⁻	O ₂ ⁻	O ₃ ⁻
Li ⁺	Белый	Белый	-	-
Na ⁺	Белый	Желтовато-белый	Оранжево-жёлтый	-
K ⁺	Белый / бледно-жёлтый	Белый	Жёлтый	Оранжевый / красный
Rb ⁺	Желтовато-белый	Жёлтый	Жёлтый / жёлто-оранжевый	Оранжево-красный
Cs ⁺	Оранжево-красный	Бледно-жёлтый	Оранжево-жёлтый / красноватый	Оранжево-красный

Методы обнаружения ионов в растворе



Также: $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{M}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (M = K, Rb, Cs).

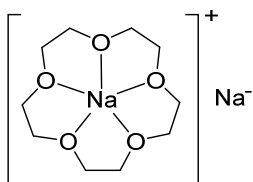
Соединения щелочных металлов в степени окисления –1

При растворении Na, K в NH_3 в растворе могут появиться сольватированные электроны, которые делают раствор синим. Если проводить реакцию с crypt-222, то можно выделить вещества состава $[\text{Na}(\text{crypt-222})]^+\text{Na}^-$ (алкалиды), а если будет высокая концентрация crypt-222, то образуются электроиды.

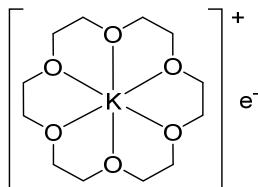
Краун-эфиры (краун-соединения) – макрогетероциклические соединения, содержащие в своих циклах более 11 атомов, из которых не менее четырёх – гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками.

Краун-эфиры являются вязкими жидкостями или кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в большинстве органических растворителей и плохо растворимыми в воде. Их свойства зависят от природы гетероатомов и функциональных групп в цикле. Краун-эфиры

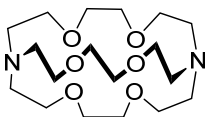
образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, особенно щелочных и щелочноземельных. При этом катион металла включается во внутримолекулярную полость краун-эфира и удерживается благодаря ион-дипольному взаимодействию с гетероатомами. Наиболее устойчивы такие комплексы, у которых размер иона металла близок к размеру полости молекулы краун-эфира. Комплексы, в отличие от образующих их неорганических солей, часто растворимы в органических растворителях, что позволяет создать гомогенную среду для многих химических реакций (например, как окислитель используется раствор перманганата калия в бензоле в присутствии краун-эфиров – «пурпурный бензол»). За счет высокой стабильности комплексного иона возможно существование таких необычных соединений щелочных металлов, как алкалиды и электриды.



алкалиды



электриды



crypt-222

2 группа

История открытия

Бериллий. Открыт в 1798 году французским химиком Луи Никола Вокленом, который назвал его глицинием из-за сладкого вкуса растворимых в воде соединений элемента. Современное название бериллия произошло от названия минерала берилла (силикат бериллия и алюминия, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), которое восходит к названию города Белур (Веллуру) в Южной Индии, недалеко от Мадраса. В свободном виде бериллий был выделен в 1828 году французским химиком Бюсси и независимо от него немецким химиком Вёлером. Чистый металлический бериллий был получен в 1898 году французским физиком Лебо с помощью электролиза расплавленных солей.

Магний. В 1695 году из минеральной воды Эпсомского источника в Англии выделили соль, обладавшую горьким вкусом и слабительным действием. Аптекари называли её горькой солью, а также английской или эпсомской солью. Минерал эпсомит имеет состав $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Латинское название элемента происходит от названия древнего города Магнезия в Малой Азии, в окрестностях которого имеются залежи минерала магнезита. В 1792 году восстановлением углём из белой магнезии Антон фон Рупрехт получил новый металл, названный им австрием. Позже было установлено, что «австрий» представляет собой магний крайне низкой степени чистоты. В 1808 г. английский химик Гемфри Дэви электролизом увлажнённой смеси магнезии и оксида ртути получил амальгаму неизвестного металла, которому и дал название «магнезии», сохранившееся до сих пор во многих странах.

Кальций. Название элемента происходит от лат. *calx* – «известь», «мягкий камень». Оно было предложено английским химиком Хэмфри Дэви, в 1808 г. выделившим металлический кальций электролитическим методом. Дэви подверг электролизу смесь влажной гашёной извести с оксидом ртути HgO на платиновой пластине, которая являлась анодом. Катодом служила платиновая проволока, погруженная в жидкую ртуть. В результате электролиза получалась амальгама кальция. Отогнав из неё ртуть, Дэви получил металл, названный кальцием. Соединения кальция – известняк, мрамор, гипс (а также известь – продукт обжига известняка) – применялись в строительном деле уже несколько тысячелетий назад. Вплоть до конца XVIII века химики считали известь простым телом. В 1789 году А. Лавуазье предположил, что известь, магнезия, барит, глинозём и кремнезём – вещества сложные.

Стронций. Новый элемент обнаружили в минерале стронцианите, найденном в 1764 году в свинцовом руднике близ шотландской деревни Стронтиан, давшей впоследствии название новому элементу. Присутствие в этом минерале оксида нового металла было установлено в 1787 году Уильямом Крюкшкенком и Адером Кроуфордом. Выделен в чистом виде сэром Хемфри Дэви в 1808 году, но в малых количествах. И только лишь в 1924 году американский ученый П. Даннер, используя способ восстановления оксида активными металлами (алюминием, магнием), смог выделить большее количество металла.

Барий. Был открыт в виде оксида BaO в 1774 г. Карлом Шееле и Юханом Ганом. В 1808 году английский химик Гемфри Дэви электролизом влажного гидроксида бария с ртутным катодом получил амальгаму бария; после испарения ртути при нагревании он выделил металлический барий.

Минералы

Бериллий:

Берилл – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$;
 аквамарин – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$ с примесями Fe;
 изумруд – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$ с примесями Fe_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 ;
 хризоберилл – BeAl_2O_4 .

Магний:

Карналлит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;
 хризолит – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$;
 магнезит – MgCO_3 ;
 периклаз – MgO .

Кальций:

Мел / известняк / мрамор / кальцит – CaCO_3 ;
 гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 флюорит – CaF_2 ;
 чароит – $(\text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})(\text{Ca}, \text{Na})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Стронций:

Стронцианит – SrCO_3 ;
 целестин – SrSO_4 .

Барий:

Барит – BaSO_4 ;
 баритокальцит – $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$;
 витерит – BaCO_3 .

Физические свойства

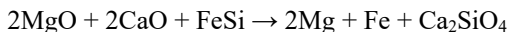
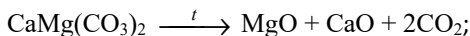
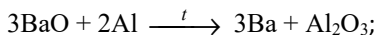
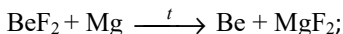
Бериллий – металл серебристо-белого цвета. Хрупкий, но в то же время один из самых твёрдых металлов в чистом виде (5,5 баллов по Моосу). Магний – блестящий серебристо-белый металл, тускнеющий на воздухе вследствие образования на поверхности окисной пленки, мягкий и пластичный металл. Все щелочноземельные металлы серые, твёрдые при комнатной температуре вещества. В отличие от щелочных металлов, они существенно более твёрдые, и ножом преимущественно не режутся (исключение – стронций). Рост плотности щелочноземельных металлов наблюдается, начиная с кальция.

	ρ (г/см ³)	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C
Be	1,85	1287	2469
Mg	1,738	650	1091
Ca	1,55	842	1484
Sr	2,64	777	1377
Ba	3,51	727	1845

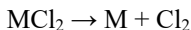
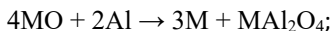
Окраска пламени соединениями элементов

Be	—
Mg	—
Ca	Кирпично-красный
Sr	Тёмно-красный
Ba	Цвета зелёного яблока

Методы получения



(полученный магний имеет низкую чистоту);

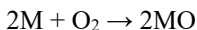


(M = Mg, Ca, Sr, Ba, в расплаве,

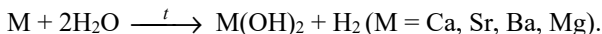
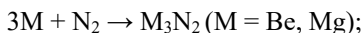
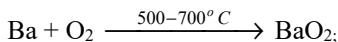
катод: $\text{M}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{M}^0$, анод: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$).

Химические свойства

Свойства простых веществ



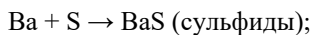
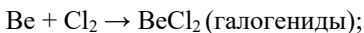
(все металлы 2 группы);



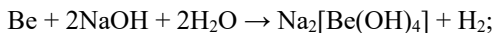
Все металлы реагируют с кислотами, бериллий пассивируется в концентрированной азотной кислоте.

Все реагируют с серой, галогенами, фосфором.

Все, кроме Be, реагируют с водородом.

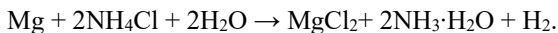


Также у чистого бериллия есть особенности:

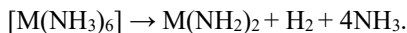
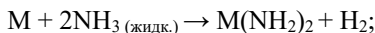


(из-за устойчивости $[BeF_4]^{2-}$).

Особенности Mg(0):



Особенности Ca(0), Sr(0), Ba(0):



Свойства соединений в степени окисления +2

Окисление до пероксидов:

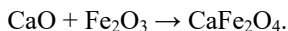


Оксид и гидроксид бериллия проявляют амфотерные свойства.

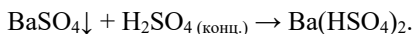
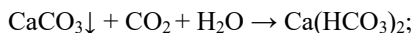
Оксиды и пероксиды – белые порошки, надпероксид бария – желтоватый.

Реагент	Оксиды	Гидроксиды
Вода	BeO – не реагирует. $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ \text{C}} \text{Mg(OH)}_2.$ Остальные – при обычных условиях хорошо растворяются.	Be(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ слабые, остальные – сильные электролиты. $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-.$
Кислотный оксид	$\text{BeO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{BeSiO}_3;$ $\text{BaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3.$	$\text{Ba(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{BaSO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}.$
Кислота	$\text{BeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BeSO}_4 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{MgO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}.$	$\text{Sr(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$
Щёлочь	Только $\text{BeO} + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплавление}} \text{K}_2\text{BeO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$	Только $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{\text{сплав.}} \text{K}_2\text{BeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}.$ $\text{Be(OH)}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Be(OH)}_4].$
Соль	—	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}.$ (за счет кислотной среды при гидролизе NH ₄ Cl); $\text{Ba(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaOH}.$

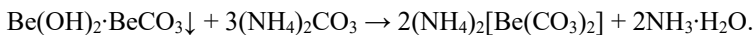
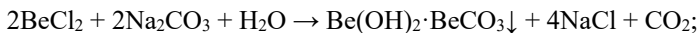
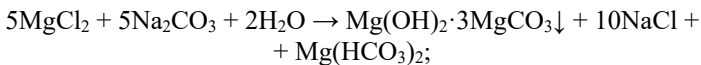
Реакции с оксидами *d*-элементов (кроме Be):



Фосфаты, гидрофосфаты, сульфаты, карбонаты кальция и бария плохо растворимы и растворяются за счет образования кислых солей:

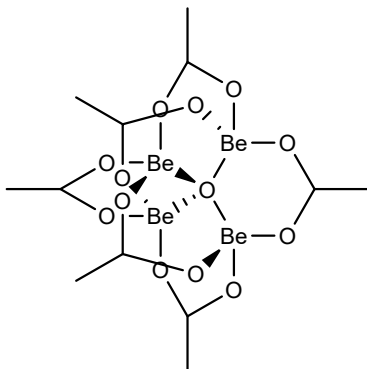
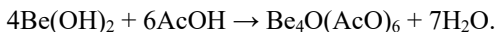


Mg и Be образуют гидроксосоли, а Be образует к тому же карбонатные комплексы:



Комплексные соединения:

Бериллий образует комплексы с OH^- , F^- .



Оксоацетат бериллия

Магний и кальций образуют устойчивые комплексы с H_4edta .

Стронций и барий образуют комплексы с криптандами и краун-эфирами.

Бор

История открытия

Природные соединения бора (англ. Boron, франц. Bore, нем. Bor), главным образом нечистая бура, известны с раннего средневековья. Под названиями тинкал, тинкар или аттинкар (Tinkal, Tinkar, Attinkar) бура ввозилась в Европу из Тибета; она употреблялась для пайки металлов, особенно золота и серебра. В Европе тинкал назывался чаще боракс (Borax) от арабского слова *bauraq* и персидского *burah*. Иногда боракс, или борако, обозначал различные вещества, например, соду (нитрон). В 1702 г. Гомберг, прокаливая буру с железным купоросом, получил «соль» (борную кислоту), которую стали называть «успокоительной солью Гомберга» (*Sal sedativum Hombergii*); эта соль нашла широкое применение в медицине. В 1747 г. Барон синтезировал буру из «успокоительной соли» и соды. Однако состав буры и «соли» оставался неизвестным до начала XIX в. В «Химической номенклатуре» 1787 г. фигурирует название *boracique acid* (борная кислота). Лавуазье в «Таблице простых тел» приводит *radical boracique*.

В 1808 г. Гей-Люссаку и Тенару удалось выделить свободный бор из борного ангидрида, нагревая последний с металлическим калием в медной трубке; они предложили назвать элемент бора (Bora) или бор (Bore). Дэви, повторивший опыты Гей-Люссака и Тенара, тоже получил свободный бор и назвал его бораций (*Boracium*). В дальнейшем у англичан это название было сокращено до Boron. В русской литературе слово бура встречается в рецептурных сборниках XVII–XVIII вв. В начале XIX в. русские химики называли бор буротвором (Захаров, 1810), буроном (Страхов, 1825), основанием буровой кислоты, бурацином (Севергин, 1815), борием (Двагубский, 1824). Переводчик книги Гизе называл бор бурием (1813). Кроме того, встречаются названия бурит, борон, буронит и др.

Минералы

Авогадрит – $(K,Cs)BF_4$;
 бандилит – $CuCl[B(OH)_4]$;
 улесит — $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5 H_2O$;
 данбурит – $CaB_2Si_2O_8$;
 бура – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$;
 кернит – $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$;
 сассолин – H_3BO_3 ;
 ашарит – $MgBO_2(OH)$.

Физические свойства

Чрезвычайно твёрдое, но хрупкое вещество тёмно-коричневого или чёрного цвета.

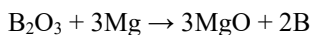
Бор – широкозонный полупроводник.

ρ (г/см ³)	$t_{пл.}$	$t_{кип.}$
2,08	2076 °C	3927 °C

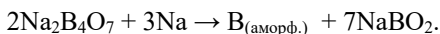
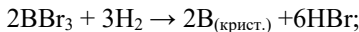
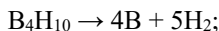
Окраска пламени соединениями бора

Бор и его соединения окрашивают пламя в зелёный цвет.

Методы получения



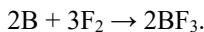
(бор Муассана);



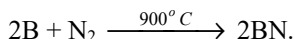
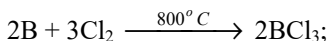
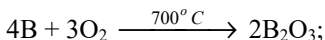
Химические свойства

Свойства бора в степени окисления 0

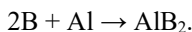
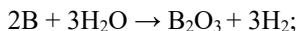
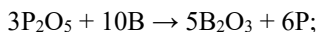
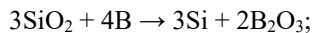
По многим физическим и химическим свойствам неметалл бор напоминает кремний. Химически бор довольно инертен и при комнатной температуре взаимодействует только со фтором:



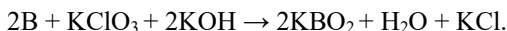
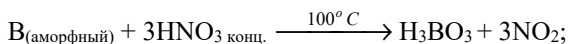
При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов, с азотом образует нитрид бора BN, с фосфором – фосфид BP, с углеродом – карбиды различного состава (B_4C , $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$). При нагревании в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты, причем образуется прочный оксид B_2O_3 :



При температуре более 1000°C бор реагирует с многими оксидами и неметаллами:



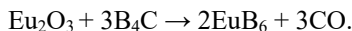
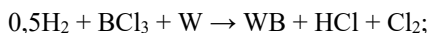
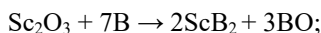
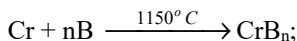
Может окисляться в кислотах-окислителях и в щелочных растворах окислителей:



Свойства бора в отрицательных степенях окисления

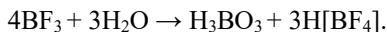
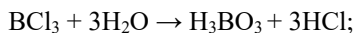
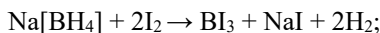
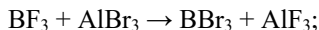
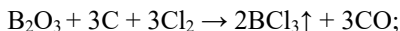
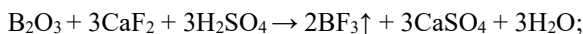
Бориды могут иметь разную стехиометрию, например: M_5B , M_4B , M_3B , M_5B_2 , M_3B_2 , MB , M_3B_4 , M_2B_3 , MB_2 , MB_3 , MB_6 , MB_{12} , MB_{66} и т.д.

Методы получения

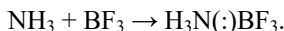


Свойства бора в степени окисления +3

Галогениды:



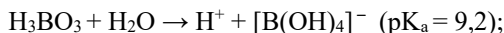
Т. к. у галогенидов бора есть вакантная орбиталь, то они являются кислотами Льюиса:

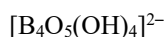
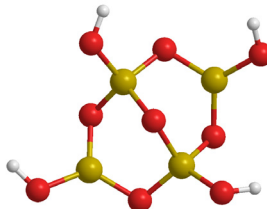
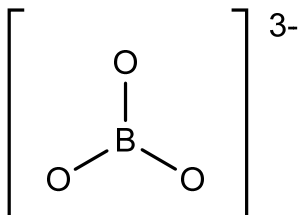
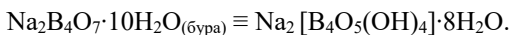
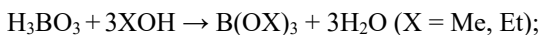
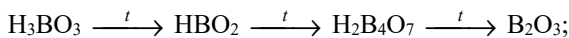


Соли HBF_4 устойчивы и не гидролизуются.

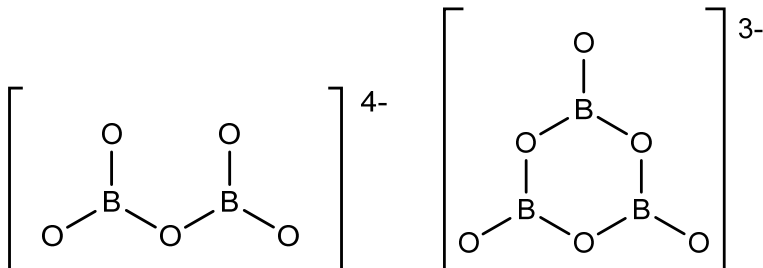
Кислородные соединения:

H_3BO_3 – борная кислота.

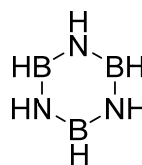
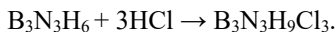
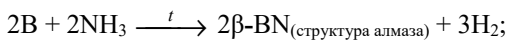
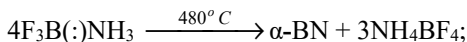
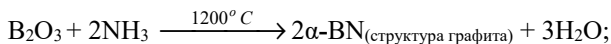




Анионы простейших полиборных кислот:

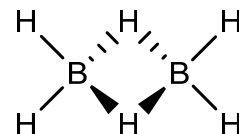
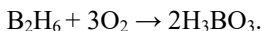
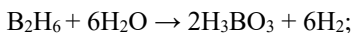
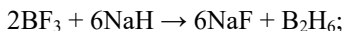


Соединения с азотом:



Боразол

Гидриды:

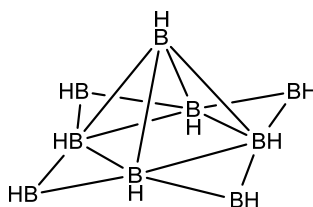
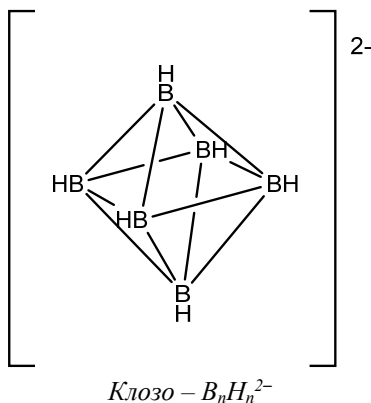


Структура диборана

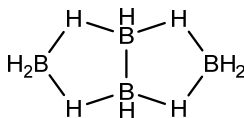
Простейший представитель диборан – B_2H_6 , т. к. боран BH_3 неустойчив.

B_2H_6 является электрондефицитным соединением.

Существует несколько видов боргидридов:



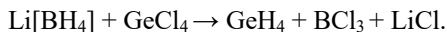
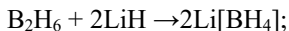
Нидо – B_nH_{n+4}



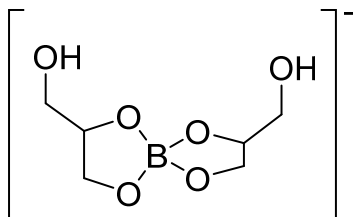
Арахно – B_nH_{n+6}

Также существуют конъюкто-бораны, которые имеют структуры, образованные связыванием двух (или более) кластеров предыдущих типов.

Получение тетрагидроборатов:



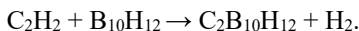
H_3BO_3 может образовывать комплексы типа:



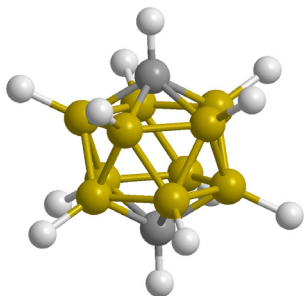
Комплекс бора с глицерином используется при титровании борной кислоты.

Карбораны:

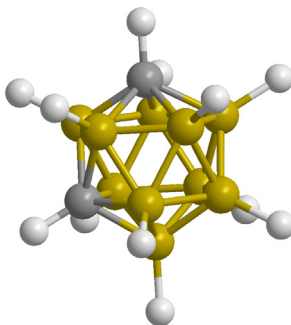
Карбораны – структуры, изоэлектронные боранам, включающие атомы углерода.



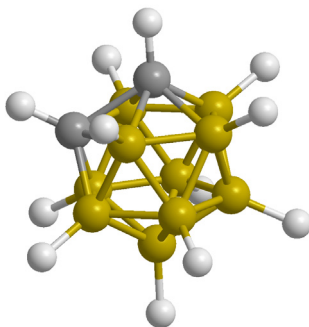
Примеры структур карборанов:



Клозо-1,12- $C_2B_{10}H_{12}$



Клозо-1,7- $C_2B_{10}H_{12}$



Клозо-1,2- $C_2B_{10}H_{12}$

Al, Ga, In, Tl

История открытия

Алюминий. Вязущие вещества, содержащие алюминий, известны с глубокой древности. Однако под квасцами (лат. *Alumen* или *Alumin*, нем. *Alaun*), о которых говорится, в частности, у Плиния, в древности и в средние века понимали различные вещества. До XVIII в. соединения алюминия (квасцы и оксид) не умели отличать от других, похожих по внешнему виду соединений. Лемери следующим образом описывает квасцы: «В 1754 г. Маргграф выделил из раствора квасцов (действием щелочи) осадок окиси алюминия, названной им «квасцовой землей» (*Alaunerde*), и установил ее отличие от других земель». Дальтон в своей «Новой системе химической философии» приводит специальный знак для «алюмины» и дает сложную структурную формулу квасцов.

После открытия с помощью гальванического электричества щелочных металлов Дэви и Берцелиус безуспешно пытались выделить тем же путем металлический алюминий из глинозема. Лишь в 1825 г. задача была решена датским физиком Эрстедом химическим способом. Он пропускал хлор через раскаленную смесь глинозема с углем и полученный безводный хлористый алюминий нагревал с амальгамой калия. После испарения ртути, пишет Эрстед, получался металл, похожий по внешнему виду на олово. Наконец, в 1827 г. Вёлер выделил металлический алюминий более эффективным способом – нагреванием безводного хлористого алюминия с металлическим калием. Около 1807 г. Дэви, пытавшийся осуществить электролиз глинозема, дал название предполагаемому в нем металлу алюмиум (*Alumium*) или алюминум (*Aluminium*). Последнее название с тех пор прижилось в США, в то время как в Англии и других странах принято предложенное впоследствии тем же Дэви название алюминий (*Aluminium*).

Галлий. В классической статье «Естественная система элементов и применение к указанию свойств неоткрытых еще элементов» (1871) Менделеев предсказал существование нескольких элементов и среди них экаалюминия (*Eka-Aluminium*). Исходя из периодического закона, Менделеев описал основные свойства экаалюминия и предсказал, что он будет открыт методом спектрального анализа. Все это полностью оправдалось. В 1875 г. Лекок де Буабодран, исследуя цинковую обманку с горы Пьерфитт (Пиренеи), спектроскопически обнаружил в ней новый элемент, выделил соли этого элемента и определил

некоторые его свойства. Он назвал новый элемент галлием (Gallium) в честь своего отечества – Франции (лат. Gallia). Открытие галлия явилось величайшим триумфом периодического закона Менделеева.

Индий. В 1863 г. директор Metallургической лаборатории Фрейбергской горной академии в Саксонии Рейх и его ассистент, и преподаватель химии Рихтер занимались спектроскопическим анализом полиметаллических руд и «земель» из района Фрейберга. Они пытались обнаружить в этих пробах элемент таллий, незадолго до этого открытый учеными Англии и Франции. В спектре одного из образцов цинковой обманки они неожиданно увидели две яркие синие линии, не принадлежащие ни одному из известных элементов. Вскоре им удалось выделить из минерала незначительное количество нового элемента, который был назван индием (от названия древнеиндийской синей краски – индиго).

Таллий. После того как с помощью спектроскопа были открыты рубидий и цезий, этот метод нашел широкое применение в химических исследованиях. Им пользовался и английский ученый Крукс, открывший в 1863 г. таллий. За 10 лет до своего открытия Крукс проводил работу по извлечению селена из пыли, образующейся в камерах серноокислотного завода в Тильпероде. В отходах после операций по извлечению селена Крукс подозревал наличие теллура, но работа по каким-то причинам была отложена, и отходы долгое время сохранялись в лаборатории. Когда в 1861 г. в распоряжении Крукса оказался спектроскоп, он решил воспользоваться им, чтобы сразу же установить, содержится ли в отходах теллур. Внося пробу в пламя горелки и ожидая увидеть линии теллура, Крукс с изумлением увидел ярко-зеленую линию, никогда им не наблюдавшуюся при спектроскопических исследованиях. Линия эта, однако, быстро исчезала (из-за летучести соединения), но появлялась вновь с каждой свежей пробой. Многократно повторив опыт и систематически обследовав спектры элементов, содержащихся в отходах (сурьмы, мышьяка, осмия, селена и теллура), Крукс убедился, что он имеет дело с неизвестным еще элементом. Так как Крукс не располагал большим запасом отходов, ему удалось выделить лишь очень малое количество элемента, которому он дал название таллий (от греч. «молодая зеленая ветвь»). Почти одновременно с Круксом новый элемент открыл французский химик Лами. Характерно, что открытие было сделано тем же путем (спектроскопически) и на том же материале (камерный шлам серноокислотного производства в Лаосе). Лами получил 14 г металлического таллия и подробно описал его свойства, но его сообщение опоздало на несколько месяцев, и приоритет открытия остался за Круксом.

Минералы

Алюминий:

Берилл – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$;
 бокситы – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3 ;
 аквамарин – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$ с примесями Fe;
 изумруд – $\text{Al}_2[\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$ с примесями Fe_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 ;
 хризоберилл – BeAl_2O_4 ;
 корунд – Al_2O_3 ;
 рубин – Al_2O_3 с примесями Cr;
 сапфир – Al_2O_3 с примесями Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti;
 шпинель – MgAl_2O_4 .

Галлий:

Галлит – CuGaS_2 .

Индий:

Джалиндит – $\text{In}(\text{OH})_3$;
 йиксунит – Pt_3In .

Таллий:

Авиценнит – Tl_2O_3 .

Физические свойства

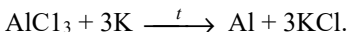
	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	ρ (г/см ³)	Цвет
Al	660,32	2470	2,70	серебристо-белый
Ga	29,7646	2400	5,91	серебристо-белый
In	156,5985	2072	7,31	серебристо-белый
Tl	304	1473	11,85	бело-голубой

Окраска пламени соединениями элементов

Al	—
Ga	Фиолетовый
In	Фиолетово-синий
Tl	Зелёный

Методы получения

Алюминий:



В промышленности получают электролизом раствора глинозема (техн. Al_2O_3) в расплаве криолита Na_3AlF_6 с добавкой CaF_2 .

Галлий и индий получают из отходов Al (Zn).

Для получения индия, удовлетворяющего по своей чистоте требованиям полупроводниковой техники, как и для получения галлия, могут быть применены различные способы: электролитическое рафинирование, вакуумная дистилляция примесей, кристаллизация из расплавов, амальгамный способ. Обычно эти способы комбинируют. Возможно осуществить также субхлоридный процесс очистки индия.

Таллий получают из отходов Pb.

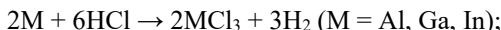
Технически чистый таллий очищают от других элементов, содержащихся в колошниковой пыли (Ni, Zn, Cd, In, Ge, Pb, As, Se, Te), растворением в тёплой разбавленной кислоте с последующим осаждением нерастворимого сульфата свинца и добавлением HCl для осаждения хлорида таллия (TlCl). Дальнейшая очистка достигается электролизом сульфата таллия в разбавленной серной кислоте с использованием проволоки из платины и последующим плавлением выделившегося таллия в атмосфере водорода при 350–400 °C.

Химические свойства алюминия, галлия, индия

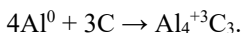
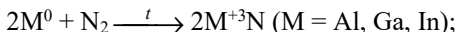
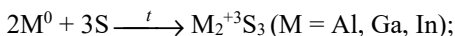
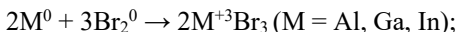
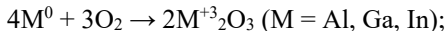
Свойства простых веществ

Алюминий покрыт тонкой и прочной оксидной пленкой (не реагирует с H_2O (t°); O_2 , HNO_3 (без нагревания)).

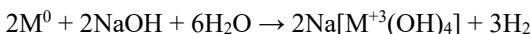
Растворение в кислотах-неокислителях:



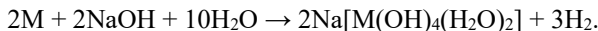
Взаимодействие с неметаллами:



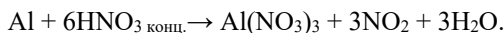
С водой (после удаления защитной оксидной пленки, либо в виде амальгамы):



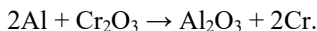
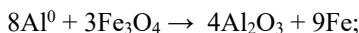
или



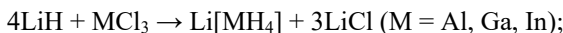
Алюминий пассивируется в холодных кислотах-окислителях и растворяется в них только при нагревании:



Восстановительная способность алюминия выше, чем у галлия и индия, поэтому его используют для восстановления других металлов (алюминотермия):



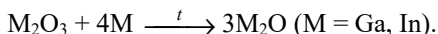
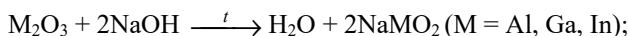
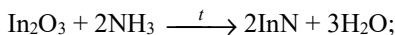
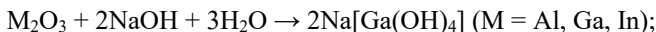
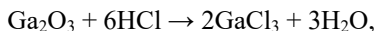
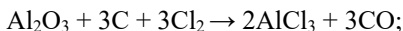
Гидриды



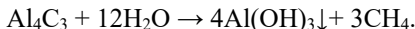
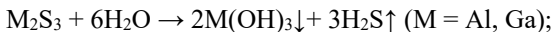
Свойства соединений в степени окисления +3

Оксиды:

	ρ (г/см ³)	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	Цвет
Al_2O_3	3,95–4,1	2072	2977	Белый
Ga_2O_3	α -форма-6,44	1900	—	Белый
	β -форма-5,88	1725		
In_2O_3	7,179	1910	≈ 3300	Светло-жёлтый

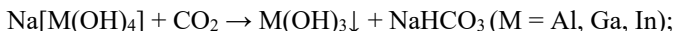
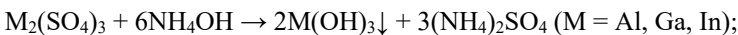
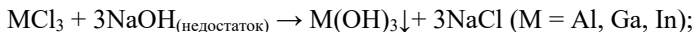


Карбиды и сульфиды имеют свойство гидролизоваться:

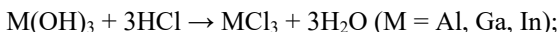


Гидроксиды:

Получение:

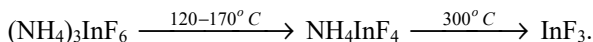


Свойства:

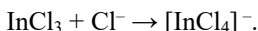


Галогениды:

Фториды Ga и In удобнее всего получать разложением $(NH_4)_3MF_6$.



Галогениды образуют комплексы, т. к. являются кислотами Льюиса:



Галогениды $M = Al, Ga, In$ в степени окисления +1 неустойчивы и диспропорционируют:

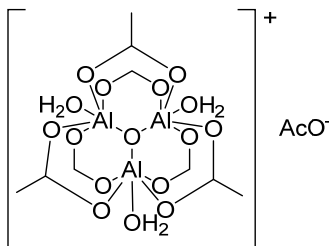


Однако соединения галлия и индия (I) существуют:

	O^{2-}	Cl^-	Br^-	I^-
Ga^+	Коричневый	—	Серо-зелёный	Серо-зелёный
In^+	Чёрный	Жёлтый или красный	Карминово-красный	Красно-коричневый

Комплексные соединения:

Устойчивы комплексы $[MF_6]^{3-}$ ($M = Al, Ga, In$), а также несчётное множество гидроксокомплексов M^{3+} . В водном растворе при получении ацетата алюминия выделяется комплекс строения $[Al_3O(AcO)_6(H_2O)_3]^+(AcO)^-$.

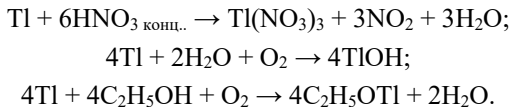


Структура оксоацетата алюминия

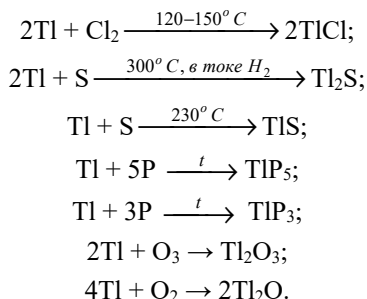
Химические свойства Tl

Свойства простого вещества

Реакции с кислотами, водой и спиртами:

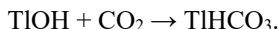


Реакции с неметаллами:

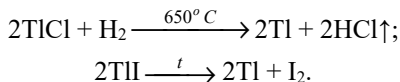


Свойства соединений в степени окисления +1

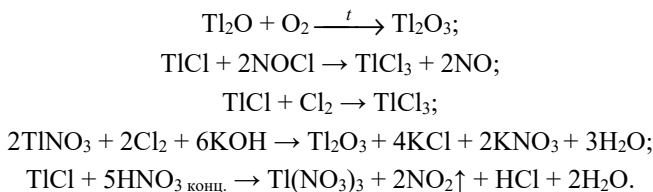
TlOH – сильное основание.



Восстановление до степени окисления 0:

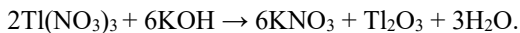
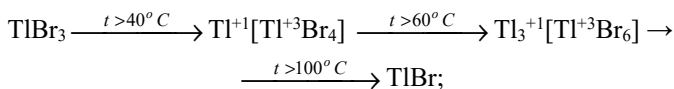
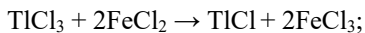


Окисление до степени окисления +3:

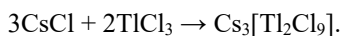
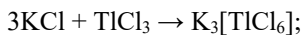


Свойства соединений в степени окисления +3

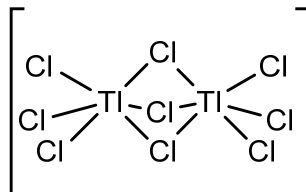
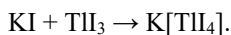
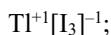
Галогениды таллия (III) являются сильными окислителями и легко разлагаются:



С хлоридами щелочных металлов образует **хлороталлаты сложного состава**:



Свойства иодида таллия (III):



Структура $[\text{Tl}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

Цвета солей таллия

	O^{2-}	S^{2-}	F^-
Tl^+	тёмно-бурый	чёрный с синевой	бесцветный
Tl^{3+}	тёмно-коричневый	чёрный	коричневый
	Cl^-	Br^-	I^-
Tl^+	бесцветный	светло-жёлтый	жёлтый
Tl^{3+}	бесцветный	жёлтый	чёрно-коричневый

Углерод

История открытия

Углерод (англ. Carbon, франц. Carbone, нем. Kohlenstoff) в виде угля, копоти и сажи известен человечеству с незапамятных времен; около 100 тыс. лет назад, когда наши предки овладели огнем, они каждодневно имели дело с углем и сажей. Вероятно, очень рано люди познакомились и с аллотропными видоизменениями углерода – алмазом и графитом, а также с ископаемым каменным углем. Неудивительно, что горение углеродсодержащих веществ было одним из первых химических процессов, заинтересовавших человека. Так как горящее вещество исчезало, пожираемое огнем, горение рассматривали как процесс разложения вещества, и поэтому уголь (или углерод) не считали элементом. Элементом был огонь – явление, сопровождающее горение; в учениях об элементах древности огонь обычно фигурирует в качестве одного из элементов.

На рубеже XVII–XVIII вв. возникла теория флогистона, выдвинутая Бехером и Шталем. Эта теория признавала наличие в каждом горючем теле особого элементарного вещества – невесомого флюида флогистона, улетучивающегося в процессе горения. Так как при сгорании большого количества угля остается лишь немного золы, флогистики полагали, что уголь – это почти чистый флогистон. Именно этим объясняли, в частности, «флогистирующее» действие угля – его способность восстанавливать металлы из «известей» и руд. Позднейшие флогистики, Реомюр, Бергман и др., уже начали понимать, что уголь представляет собой элементарное вещество.

Однако впервые таковым «чистый уголь» был признан Лавуазье, исследовавшим процесс сжигания в воздухе и кислороде угля и других веществ. В книге Гитона де Морво, Лавуазье, Бертолле и Фуркруа «Метод химической номенклатуры» (1787) появилось название «углерод» (carbone) вместо французского «чистый уголь» (charbone pur). Под этим же названием углерод фигурирует в «Таблице простых тел» в «Элементарном учебнике химии» Лавуазье. В 1791 г. английский химик Теннант первым получил свободный углерод; он пропускал пары фосфора над прокаленным мелом, в результате чего образовывался фосфат кальция и углерод.

То, что алмаз при сильном нагревании сгорает без остатка, было известно давно. Еще в 1751 г. французский король Франц I согласился

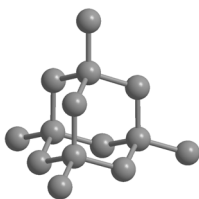
дать алмаз и рубин для опытов по сжиганию, после чего эти опыты даже вошли в моду. Оказалось, что сгорает лишь алмаз, а рубин (окись алюминия с примесью хрома) выдерживает без повреждения длительное нагревание в фокусе зажигательной линзы. Лавуазье поставил новый опыт по сжиганию алмаза с помощью большой зажигательной машины и пришел к выводу, что алмаз представляет собой кристаллический углерод.

Второй аллотроп углерода – графит – в алхимическом периоде считался видоизмененным свинцовым блеском и назывался plumbago; только в 1740 г. Потт обнаружил отсутствие в графите какой-либо примеси свинца. Шееле исследовал графит (1779) и, будучи флогистиком, счел его сернистым телом особого рода, особым минеральным углем, содержащим связанную «воздушную кислоту» (CO_2) и большое количество флогистона. Двадцать лет спустя Гитон де Морво путем осторожного нагревания превратил алмаз в графит, а затем в угольную кислоту. Международное название Carboneum происходит от лат. carbo («уголь»).

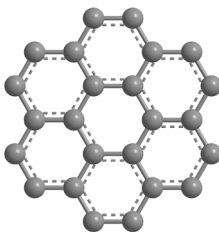
Аллотропные модификации углерода

Кристаллический углерод:

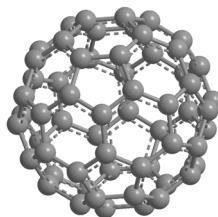
Алмаз, графит, графен, карбин, лонсдейлит, наноалмаз, фуллерены, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки.



*Фрагмент
структуры алмаза*



*Фрагмент
структуры графена*



Фуллерен C_{60}

Аморфный углерод:

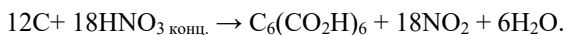
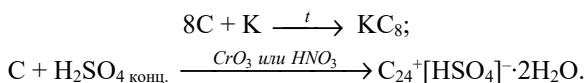
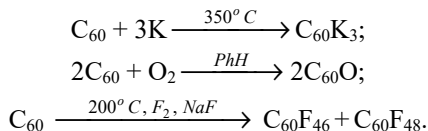
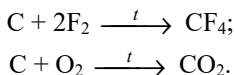
Активированный уголь, древесный уголь, антрацит и ископаемый уголь, стеклоуглерод, сажа, кокс каменноугольный, нефтяной и др.

Кластерные формы:

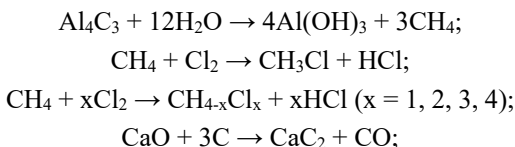
Астралены, диуглерод, углеродные наноконусы.

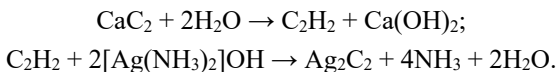
Физические свойства

	$\rho(\text{г/см}^3)$	Твердость по Моосу	Цвет	Прозрачность
Антрацит	1,8–2,1	2,0–2,5	Чёрный	Непрозрачный
Графит	2,267	1–2	Серый, чёрный стальной	Непрозрачный
Алмаз	3,515	10	Зависит от примесей	Прозрачный

Химические свойства**Свойства углерода в степени окисления 0****Окисление графита:****Интеркалирование:****Свойства фуллерена C₆₀:****Углерод является слабореакционноспособным элементом:****Свойства углерода в степени окисления –4**

Встречается в виде CH₄ и карбидов металлоидного ряда (Al₄C₃), также в виде ковалентных инертных карбидов TiC, ZnC, UC, SiC.



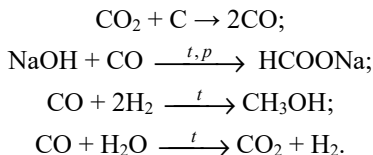


Углерод в отрицательных степенях окисления представлен многочисленными органическими соединениями.

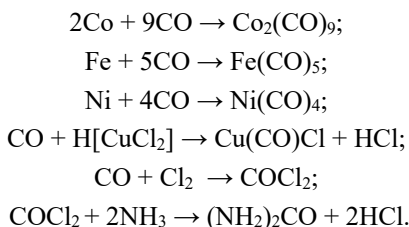
Соединения, содержащие в своем составе ион C_2^{2-} , называются ацетиленидами. Cu_2C_2 и Ag_2C_2 являются нестабильными взрывчатыми веществами.

Свойства углерода в степени окисления +2

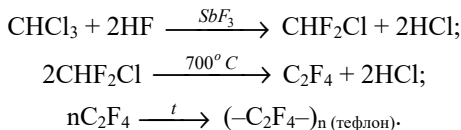
Встречается в основном в виде CO:



Оксид углерода (II) является отличным комплексообразователем, образуя карбонилы в соответствии с правилом 18 электронов:

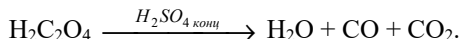


Также существует фторид C_2F_4 :



Свойства углерода в степени окисления +3

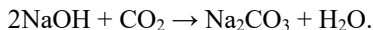
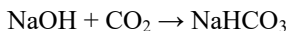
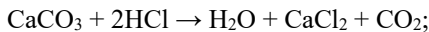
В основном представлен щавелевой кислотой $(\text{COOH})_2$ и её производными солями – оксалатами.



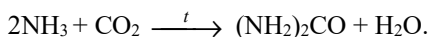
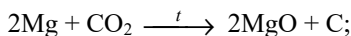
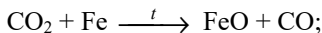
Также $(\text{COO})_2^{2-}$ является бидентантным лигандом, стабилизирующим металлы в необычных степенях окисления, например, $[\text{Mn}(\text{ox})_3]^{3-}$ ($[\text{ox}]^{2-} \equiv (\text{COO})_2^{2-}$).

Свойства углерода в степени окисления +4

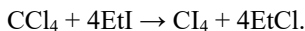
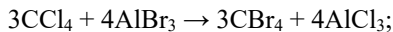
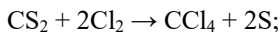
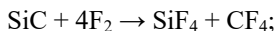
В основном представлен CO_2 . CO_2 – кислотный оксид, образующий карбонат (CO_3^{2-}) и гидрокарбонат (HCO_3^-)-анионы.



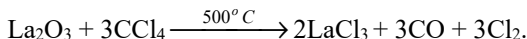
При повышенных температурах может быть окислителем:



Галогениды углерода:

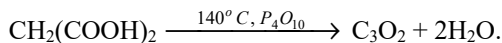


CCl_4 – хлорирующий агент:



Субоксид углерода

Существует субоксид углерода C_2O_3 , который полимеризуется с образованием желтого или фиолетового продукта.

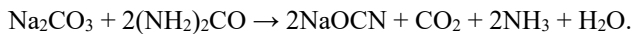
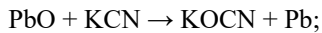
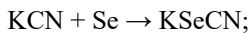
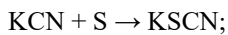
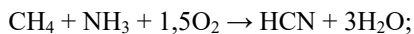


Псевдогалогены (галогеноиды)

Псевдогалогены (галогеноиды) – неорганические соединения, молекулы которых состоят более чем из двух электроотрицательных атомов, которые в свободном состоянии проявляют химические и физические свойства, характерные для галогенов. Имеют строение PsPs или PsX , где Ps – псевдогалоген, а X – «настоящий» галоген. Псевдогалогены образуют ионы, которые по химическим свойствам подобны ионам, образуемыми галогенами. В отличие от галогенов, в молекулах не все псевдогалогены устойчивы.

Существуют симметричные псевдогалогены: дициан $(\text{CN})_2$; диоксоциан $(\text{OCN})_2$; тиоцианоген (родан) $(\text{SCN})_2$; диселеноциан $(\text{SeCN})_2$; азидокарбондисульфид $(\text{SCSN}_3)_2$.

Несимметричные псевдогалогены: цианогалогениды (ICN, ClCN, BrCN); нитрозилхлорид.



Si, Ge, Sn, Pb

История открытия

Кремний. Природные соединения кремния или силиция (англ. Silicon, франц. и нем. Silicium) – диоксид кремния (кремнезем) – известны очень давно. Древние хорошо знали горный хрусталь, или кварц, а также драгоценные камни, представляющие собой окрашенный в разные цвета кварц. Элементарный кремний был получен лишь в XIX в., хотя попытки разложить кремнезем предпринимались еще Шееле и Лавуазье, Дэви (с помощью Вольтова столба), Гей-Люссаком и Тенаром (химическим путем). Берцелиус, стремясь разложить кремнезем, нагревал его в смеси с железным порошком и углем до 1500 °С и получил при этом ферросилиций. Лишь в 1823 г. при исследованиях соединений плавиковой кислоты, в том числе SiF_4 , он получил свободный аморфный кремний («радикал кремнезема») взаимодействием паров фторида кремния и калия. Сент Клер-Девиль в 1855 г. получил кристаллический кремний. Название силиций или кизель (Kiesel, кремнь) было предложено Берцелиусом. Еще ранее Томсон предложил название силикон (Silicon), принятое в Англии и США. Русское название кремний происходит от древнеславянских слов кремь (название камня), кремык, крепкий, кресмень, кресати (ударять железом о ремень для получения искр) и др.

Германий. Еще в 1871 г. Менделеев предвидел существование элемента, сходного с кремнием, экасилиция (Eka-Silicium). Через 15 лет, в 1885 г., профессор минералогии Фрейбергской горной академии Вельсбах открыл на прииске Химмельфюрст, близ Фрейберга, новый минерал, названный им аргиродитом, из-за наличия в минерале серебра. Вельсбах попросил Винклера произвести полный анализ образца минерала. Винклер нашел, что общая сумма составных частей минерала не превышает 93–94 % взятой навески, и, следовательно, в минерале присутствует какой-то неизвестный элемент, не обнаруживаемый анализом. После упорной работы в начале февраля 1886 г. он открыл соли нового элемента и выделил некоторое количество самого элемента в чистом виде. В первом сообщении об открытии Винклер высказал предположение, что новый элемент является аналогом сурьмы и мышьяка. Эта мысль вызвала полемику, не утихавшую до тех пор, пока не было установлено, что новый элемент – экасилиций, предсказанный Менделеевым. Винклер предполагал назвать элемент нептунием, имея

в виду, что история его открытия подобна истории открытия планеты Нептун, предсказанной Леверрье. Однако оказалось, что имя нептуний (Nerptunium) уже было дано одному ложно открытому элементу, и Винклер переименовал открытый им элемент на германий (Germanium) в честь своего отечества.

Олово. Олово (англ. Tin, франц. Etain, нем. Zinn) – один из семи металлов древности. В Египте, Месопотамии и других странах древнего мира бронза из олова изготавливалась уже в III тысячелетии до н. э.; олово применялось также для выделки различных предметов обихода, особенно посуды. Большинство стран древнего мира не имело богатых оловянных руд. Олово ввозилось морским путем из Испании, а также с Кавказа и из Персии, при этом его нередко не могли отличить от свинца. Древнегреческое название олова «касситерос» восточного происхождения и связано с аккадским названием олова «ик-касдуру», ассирийским «казазатира» и позднеавилонским «кастера». Латинское название олова (Stannum или Stagnum) вошло в употребление в Риме в императорский период.

Свинец. Свинец (англ. Lead, франц. Plomb, нем. Blei) известен с III–II тысячелетия до н. э. в Месопотамии, Египте и других древних странах, где из него изготавливали большие кирпичи (чушки), статуи богов и царей, печати и различные предметы быта. Из свинца делали бронзу, а также таблички для письма острым твердым предметом. В более позднее время римляне стали изготавливать из свинца трубы для водопроводов. В древности свинец сопоставлялся с планетой Сатурн и часто именовался сатурном. В средние века благодаря своему тяжелому весу свинец играл особую роль в алхимических операциях, ему приписывали способность легко превращаться в золото.

Вплоть до XVII в. свинец нередко путали с оловом. На древнеславянских языках он именовался оловом; это название сохранилось в современном чешском языке (Olovo). Древнегреческое название свинца, вероятно, связано с какой-либо местностью. Некоторые филологи сопоставляют греческое название с латинским Plumbum и утверждают, что последнее слово образовалось из mlumbum. Другие указывают, что оба эти названия произошли от санскритского bahu-mala («очень грязный»); в XVII в. различали Plumbum album (белый свинец, т. е. олово) и Plumbum nigrum (черный свинец). В алхимической литературе свинец имел множество названий, часть которых принадлежала к тайным. Греческое название алхимики иногда переводили как plumbago – «свинцовая руда». Немецкое Blei обычно производят не от лат. Plumbum, несмотря на явное созвучие, а от древнегерманского blio (bliw) и связанного с ним литовского bleivas («свет», «ясный»), но это малодостоверно. С названием Blei связано

англ. Lead и датское Lood. Неясно происхождение русского слова свинец (литовск. scvīnas). Автор этих строк в свое время предложил связывать это название со словом вино, так как у древних римлян (и на Кавказе) вино хранили в свинцовых сосудах, придававших ему своеобразный вкус; этот вкус ценили столь высоко, что не обращали внимания на возможность отравления ядовитыми веществами.

Минералы

Кремний:

Кварц – SiO_2 ;
неисчислимое разнообразие силикатов.

Германий:

Аргиродит – Ag_8GeS_6 ;
германит – $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$.

Олово:

Касситерит – SnO_2 ;
станнин – $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$.

Свинец:

Алтаит – PbTe с примесями Au и Ag ;
англезит – PbSO_4 ;
ванадинит – $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$;
галенит – PbS ;
крокоит – PbCrO_4 ;
сурик – Pb_3O_4 ;
церуссит – PbCO_3 .

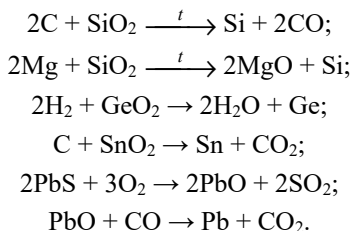
Физические свойства

	ρ (г/см ³)	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C	Цвет
Si	2,3290	1414	3265	Тёмно-серый, блестящий неметалл
Ge	5,323	938,25	2833	Светло-серый с металлическим блеском
Sn	β : 7,265	231,93	2602	Серебристо-белый мягкий, пластичный металл
	α : 5,769			Серый порошок
Pb	11,34	327,46	1749	Тяжёлый металл серебристо-серого цвета с синеватым оттенком

Окраска пламени соединениями элементов

Соли свинца окрашивают пламя в бледно-голубой цвет.

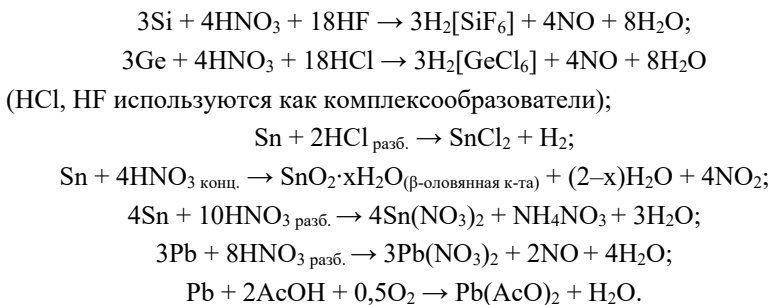
Методы получения



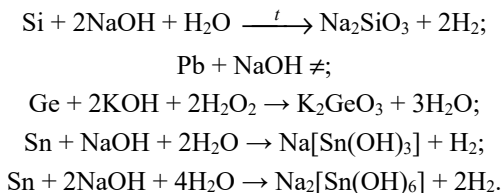
Химические свойства

Свойства простых веществ

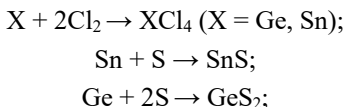
Растворение в кислотах:

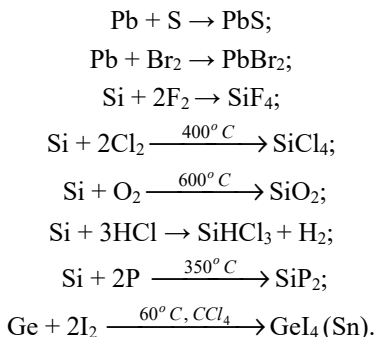


Растворение в щелочах:



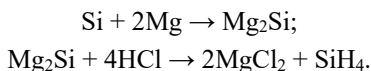
Реакции с галогенами, кислородом и серой:





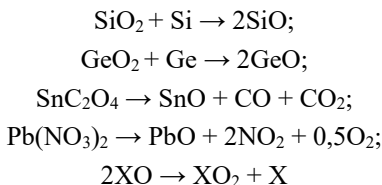
(Si реагирует с Br₂, I₂, S, P, N, В при нагревании).

Силициды

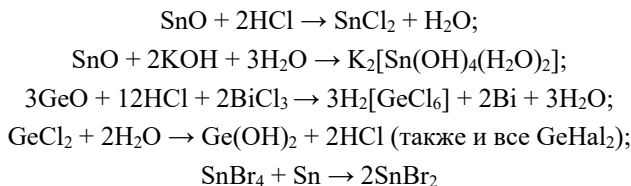


Свойства соединений в степени окисления +2

Соединения Si, Ge, Sn не очень устойчивы к диспропорционированию и являются хорошими восстановителями:

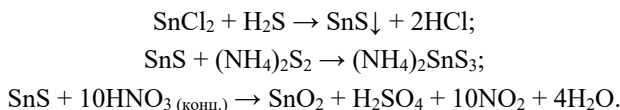


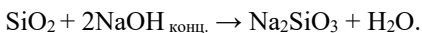
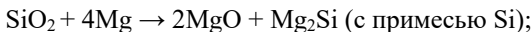
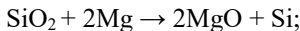
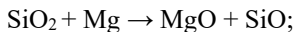
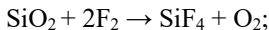
(X = Si, Ge, а также Sn при нагревании);



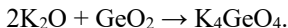
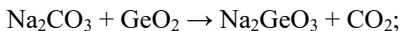
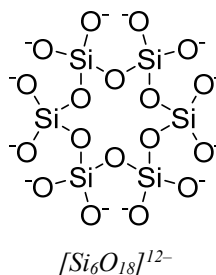
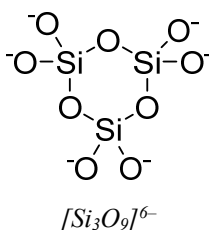
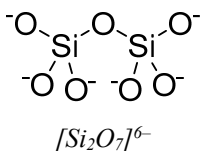
(так же получают GeX₂, PbF₂).

PbO является типичным основным оксидом, существует в двух формах: α-PbO – красный; β-PbO – жёлтый.

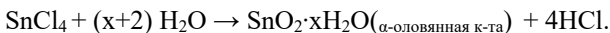


Свойства соединений в степени окисления +4**Оксиды, гидроксиды, оксоанионы:**

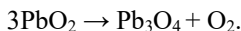
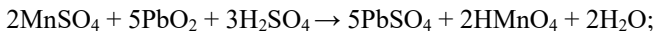
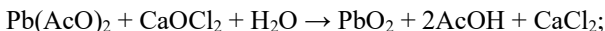
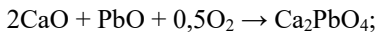
Есть две основных кремниевых кислоты H_4SiO_4 (ортокремниевая кислота, растворима) и H_2SiO_3 (метакремниевая кислота, нерастворима). Разнообразие анионов:



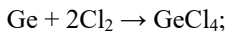
Также у Ge существуют соли $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ge}(\text{ClO}_4)_4$



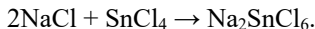
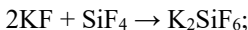
PbO_2 является сильным окислителем:

**Галогениды:**

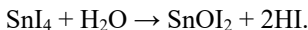
Все, кроме PbCl_4 , получают прямым галогенированием:



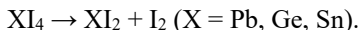
Все $X\text{Hal}_4$, кроме SiCl_4 , SiBr_4 , SiI_4 , присоединяют Hal^- :



Все $X\text{Hal}_4$, кроме SnF_4 , PbF_4 , гидролизуются:



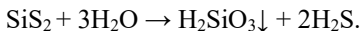
Также при нагревании иодиды разлагаются:



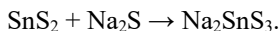
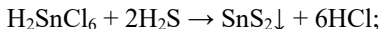
Существуют галогенокислоты:



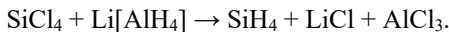
Сульфиды:



Особенности SnS_2 :



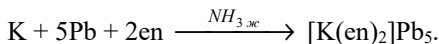
Гидриды:



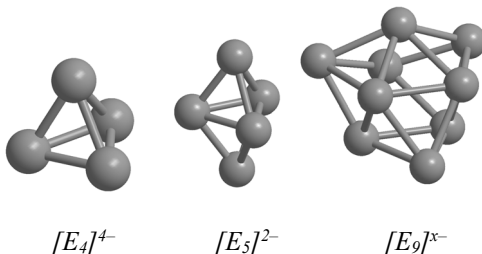
В силановом ряду существуют гидриды до $\text{Si}_{18}\text{H}_{20}$, герман, станнан и плюмбан очень неустойчивы.

Соединения в отрицательной степени окисления

Ge, Sn, Pb, реагируя с растворами щелочных металлов в жидком NH_3 , образуют анионы Цинтля вида $[\text{X}_n]^{m-}$:



Примеры анионов Цинтля: E = Si, Ge, Sn, Pb.



Азот

История открытия

Азот (англ. Nitrogen, франц. Azote, нем. Stickstoff) был открыт почти одновременно несколькими исследователями. Кавендиш получил азот из воздуха (1772), пропуская последний через раскаленный уголь, а затем через раствор щелочи для поглощения углекислоты. Кавендиш не дал специального названия новому газу, упоминая о нем как о мефитическом воздухе (Air mephitic от латинского mephitis – «удушливое или вредное испарение земли»). Вскоре Пристлей установил, что если в воздухе долгое время горит свеча или находится животное (мышь), то такой воздух становится непригодным для дыхания. Официально открытие азота обычно приписывается ученику Блэка Рутерфорду, опубликовавшему в 1772 г. диссертацию на степень доктора медицины «О фиксируемом воздухе, называемом иначе удушливым», где впервые описаны некоторые химические свойства азота. В эти же годы Шееле получил азот из атмосферного воздуха тем же путем, что и Кавендиш. Он назвал новый газ испорченным воздухом (Verdorbene Luft). Поскольку пропускание воздуха через раскаленный уголь рассматривалось химиками-флогистиками как его флогистирование, Пристлей (1775) назвал азот флогистированным воздухом (Air phlogisticated). О флогистировании воздуха в своем опыте говорил ранее и Кавендиш. Лавуазье в 1776–1777 гг. подробно исследовал состав атмосферного воздуха и установил, что 4/5 его объема состоит из удушливого газа (Air mofette – «атмосферный мофетт», или просто Mofett). В свое время Лавуазье предлагал давать простым веществам такие названия, которые отражали бы их основные химические свойства. Соответственно этому, азоту следовало бы дать название «радикал нитрик» или «радикал селитряной кислоты». Такие названия, пишет Лавуазье в своей книге «Начала элементарной химии» (1789), основаны на старых терминах нитр или селитра, принятых в искусствах, в химии и в обществе. Они были бы весьма подходящими, но известно, что азот является также основанием летучей щелочи (аммиака), как это было незадолго до этого установлено Бертолле. Поэтому название «радикал» или «основание селитряной кислоты» не отражает основных химических свойств азота. Не лучше ли остановиться на слове «азот», которое, по мнению членов номенклатурной комиссии, отражает основное свойство элемента – его непригодность для дыхания и жизни?

Авторы химической номенклатуры предложили производить слово азот от греческой отрицательной приставки «а» и слова «жизнь». Таким образом, название «азот», по их мнению, отражало его нежизненность или безжизненность. Однако слово азот придумано не Лавуазье и не его коллегами по комиссии. Оно известно с древности и употреблялось философами и алхимиками средневековья для обозначения «первичной материи (основы) металлов», так называемого ртути философов, или двойного ртути алхимиков. Слово «азот» вошло в литературу, вероятно, в первые столетия средневековья, как и многие другие зашифрованные и имевшие мистический смысл названия. Оно встречается в сочинениях многих алхимиков, начиная с Бэкона (XIII в.): у Парацельса, Либавия, Валентина и др. Либавий указывает даже, что слово «азот» (azoth) происходит от старинного испано-арабского слова «азок» (azoque или azoc), обозначавшего ртуть. Составители новой химической номенклатуры 1787 г., и прежде всего инициатор ее создания Гитон де Морво, хорошо знали о существовании с древних времен слова «азот». Морво отметил в «Методической энциклопедии» (1786) алхимическое значение этого термина.

После опубликования «Метода химической номенклатуры» противники кислородной теории – флогистики – выступили с резкой критикой новой номенклатуры. Особенно, как отмечает сам Лавуазье в своем учебнике химии, критиковалось принятие «древних наименований». В частности, Ламетри – издатель журнала «*Observations sur la Physique*», оплота противников кислородной теории, указывал на то, что слово «азот» употреблялось алхимиками в другом смысле. Несмотря на это, новое название было принято во Франции, а также и в России, заменив собою ранее принятые названия «флогистированный газ», «мофетт», «основание мофетта» и т.д. Словообразование «азот» от греческого тоже вызвало справедливые замечания. Д.Н. Прянишников в своей книге «Азот в жизни растений и в земледелии СССР» (1945) совершенно правильно заметил, что словообразование от греческого «вызывает сомнения». Очевидно, эти сомнения имелись и у современников Лавуазье. Сам Лавуазье в своем учебнике химии (1789) употребляет слово «азот» наряду с названием «радикал нитрик» (radical nitrique). Неудачность названия азот была очевидной для многих современников Лавуазье, вполне сочувствовавших его кислородной теории. Так, Шапталь в своем учебнике химии «Элементы химии» (1790) предложил заменить слово «азот» словом «нитроген» (нитрожен) и называл газ, соответственно воззрениям своего времени (каждая молекула газа представлялась окруженной атмосферой теплорода), «газ нитрожен» (Gas nitrogene). Свое предложение Шапталь подробно мотивировал. Одним из доводов послужило указание, что название,

означающее «безжизненный», могло бы с большими основаниями быть дано другим простым телам (обладающим, например, сильными ядовитыми свойствами). Название «нитроген», принятое в Англии и в Америке, стало в дальнейшем основой международного названия элемента (Nitrogenium) и символа азота N. Во Франции в начале XIX в. вместо символа N употребляли символ Az.

Физические свойства

При нормальных условиях азот – это бесцветный газ, не имеющий запаха, малорастворимый в воде. В жидком состоянии – бесцветная жидкость, подвижная, как вода. В твёрдом состоянии представляет собой снегоподобную массу или большие белоснежные кристаллы. При контакте с воздухом поглощает из него кислород, при этом плавится, образуя раствор кислорода в азоте.

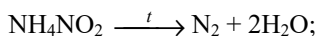
ρ при н.у.	$t_{пл.}$	$t_{кип.}$
1,251 г/л	$-210,00\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-195,795\text{ }^{\circ}\text{C}$

Оксиды азота

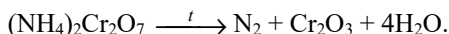
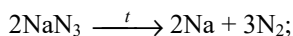
	$t_{пл.},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$t_{кип.},\text{ }^{\circ}\text{C}$	Цвет
N_2O	$-90,86$	$-88,48$	Бесцветный газ
NO	$-163,6$	$-151,7$	Бесцветный газ
N_2O_3	-102	$4,5$ (при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ разл.)	Жидкость синего цвета (при н. у.)
NO_2	$-11,2$	$21,1$	Бурый газ
N_2O_5	$32,3$	—	Бесцветные летучие кристаллы

Методы получения

1. Промышленный способ. Перегонка жидкого воздуха.
2. Лабораторные способы. Разложение нитрита аммония:



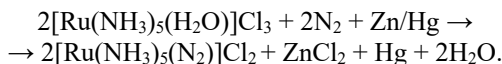
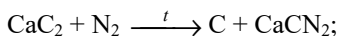
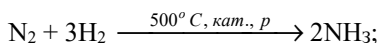
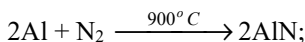
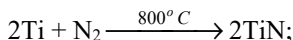
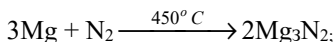
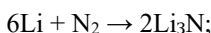
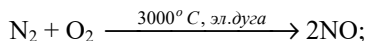
а также:



Химические свойства

Свойства азота в степени окисления 0

Молекула азота ($\text{:N}\equiv\text{N:}$) очень устойчива (тройная ковалентная связь), поэтому обладает низкой реакционной способностью.

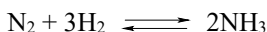


Свойства азота в степени окисления –3

Главным соединением азота(–3) является NH_3 .

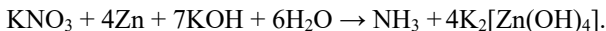
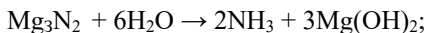
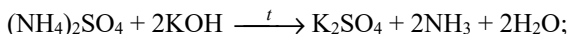
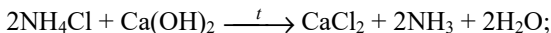
Получение:

Промышленный способ (процесс Боша – Габера):

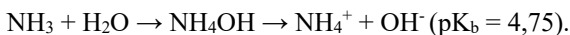


(1000 атм, 500 °C, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$).

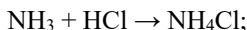
Лабораторный способ. Нагревание солей аммония со щелочами.

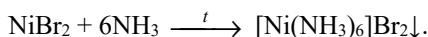
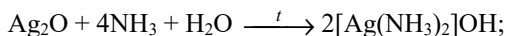
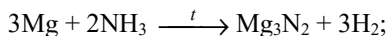
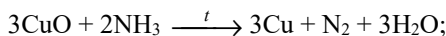
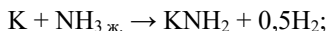
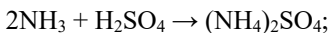


Аммиак – **основание** Льюиса. Его раствор в воде (аммиачная вода, нашатырный спирт) имеет щелочную реакцию из-за образования гидроксида аммония:

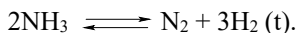


Аммиак реагирует с кислотами, щелочными и щелочноземельными металлами:



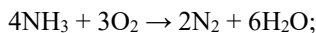


Разложение при нагревании:

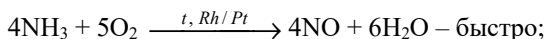


Окисление кислородом:

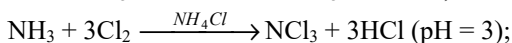
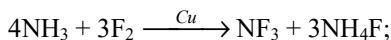
а) без катализатора:



б) каталитическое окисление:

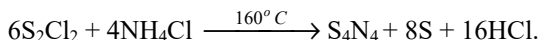


Галогениды:



Самый устойчивый из них – NF_3 ; NCl_3 и NBr_3 взрываются, NI_3 получен только в виде аддукта $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$.

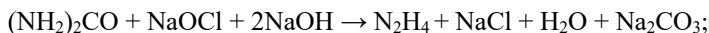
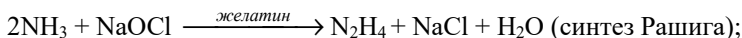
При взаимодействии S_2Cl_2 с NH_4Cl получают нитриды серы:



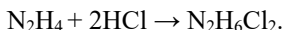
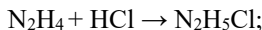
Свойства азота в степени окисления –2

Основное соединение: гидразин N_2H_4 .

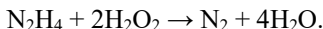
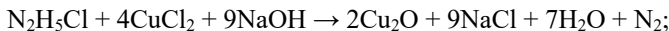
Получение:



Гидразин образует два вида солей:



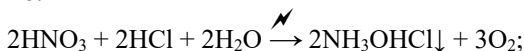
Гидразин и его соли являются сильными восстановителями (окисляются до N_2):



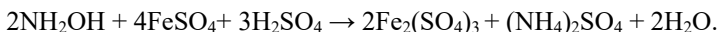
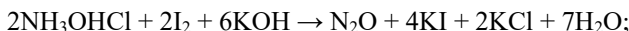
Свойства азота в степени окисления –1

Основное соединение: гидроксиламин NH_2OH .

Получение:



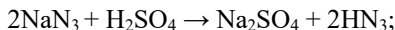
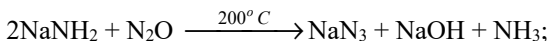
Гидроксиламин может быть окислителем и восстановителем (окисляется до N_2O):



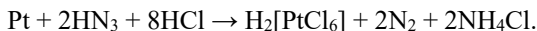
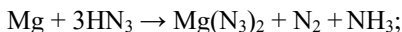
Свойства азота в степени окисления –1/3

Основное соединение: азотистоводородная кислота HN_3 и азиды:

Получение:



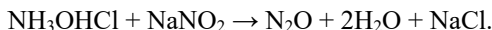
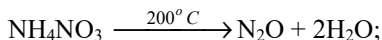
HN_3 является сильным окислителем:



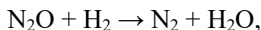
Свойства азота в степени окисления +1

Основное соединение N_2O .

Получение:



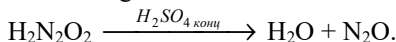
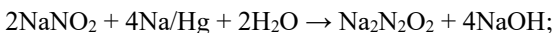
N_2O является окислителем:



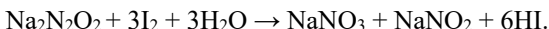
но в водной среде при контакте с сильными окислителями проявляет себя как восстановитель:



Также существует **азотноватистая кислота $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$** . Получение:



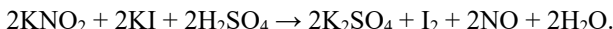
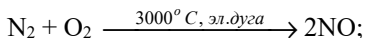
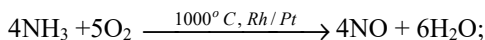
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ – слабая кислота, проявляющая восстановительные свойства:



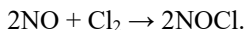
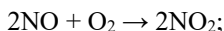
Свойства азота в степени окисления +2

Основное соединение NO.

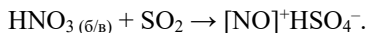
Получение:



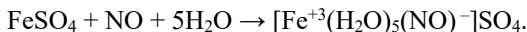
NO – молекула-радикал ($\cdot\text{N}=\text{O}$):



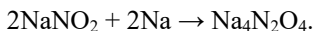
NO является типичным восстановителем и слабым окислителем:



Реакция «бурого кольца»:

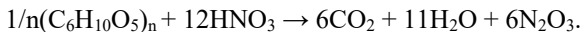
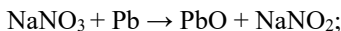
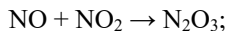


Также существуют **соли нитроксиловой кислоты $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$** :



Свойства азота в степени окисления +3

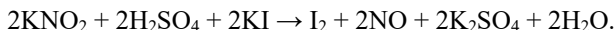
Основные соединения: N_2O_3 , HNO_2 , нитриты.

Получение:

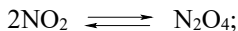
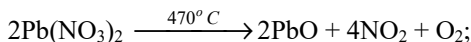
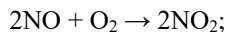
Азотистая кислота – неустойчивое соединение, легко диспропорционирует:



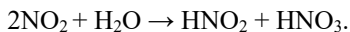
Азотистая кислота может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства:

**Свойства азота в степени окисления +4**

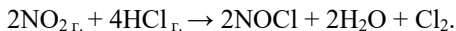
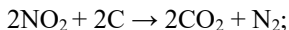
Основные соединения: NO_2 , N_2O_4 .

Получение:

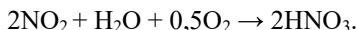
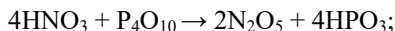
(димеризация при -11°C , разложение димера при 140°C).



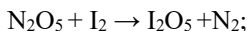
NO_2 является сильным окислителем, поддерживает горение:

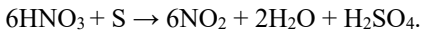
**Свойства азота в степени окисления +5**

Основные соединения: N_2O_5 , HNO_3

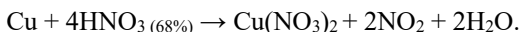
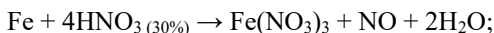
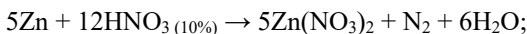
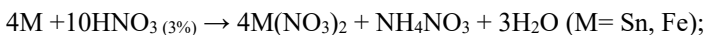
Получение:

Соединения азота(+5) являются сильными окислителями:



Свойства HNO_3 :**Безводная HNO_3 реагирует с неметаллами:**

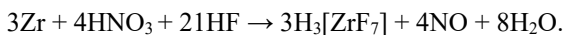
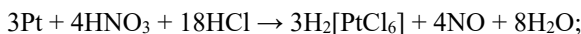
Реагирует почти со всеми металлами (кроме Ac, Ta, Hf, Re, Pt, Os, Ir, Rh, Ru), концентрированная пассивирует Al, Cr, Fe:



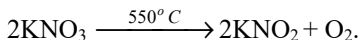
HNO_3 , в сочетании с HCl или HF, может растворять благородные металлы по двум причинам:

1) Образование NOCl и атомарного Cl.

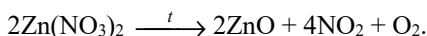
2) Образование комплексов.

**Свойства нитратов:**

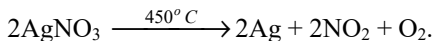
Разложение нитратов металлов в начале электрохимического ряда:



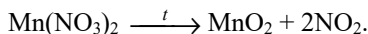
Для металлов, стоящих до водорода:



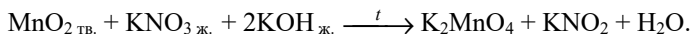
Для металлов, стоящих после водорода:



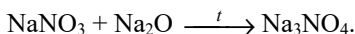
Для переходных металлов в низших степенях окисления:



Нитраты могут быть окислителями в расплавах и кислой среде:



Также при длительном нагревании с оксидами щелочных металлов образуются ортонитраты:



Фосфор

История открытия

Обычно датой открытия фосфора считается 1669 г., однако имеются некоторые указания, что он был известен и ранее. Гефер, например, сообщает, что в алхимическом манускрипте из сборника, хранящегося в Парижской библиотеке, говорится о том, что еще около XII в. некто Алхид Бехиль получил при перегонке мочи с глиной и известью вещество, названное им «эскарбукль». Может быть, это и был фосфор, составляющий большой секрет алхимиков. С древних времен фосфорами называли вещества, способные светиться в темноте. В XVII в. был известен болонский фосфор – камень, найденный в горах вблизи Болоньи; после обжига на углях камень приобретал способность светиться.

В 1669 г. гамбургский алхимик-любитель Бранд, разорившийся купец, мечтавший с помощью алхимии поправить свои дела, подвергал обработке самые разнообразные продукты. Предполагая, что физиологические продукты могут содержать «первичную материю», считавшуюся основой философского камня, Бранд заинтересовался человеческой мочой. Он собрал около тонны мочи из солдатских казарм и выпаривал ее до образования сиропообразной жидкости. Эту жидкость он вновь дистиллировал и получил тяжелое красное «уринное масло». Перегнав это масло еще раз, он обнаружил на дне реторты остаток «мертвой головы» (*Caput mortuum*), казалось бы ни к чему не пригодной. Однако, прокаливая этот остаток длительное время, он заметил, что в реторте появилась белая пыль, которая медленно оседала на дно реторты и явственно светилась. Бранд решил, что ему удалось извлечь из «маслянистой мертвой головы» элементарный огонь, и он с еще большим рвением продолжил опыты. Превратить этот «огонь» в золото ему, конечно, не удалось, но он все же держал в строгом секрете свое открытие фосфора (от греч. «свет» и «несу», т. е. «светоносец»).

Однако о секрете Бранда узнал некто Кункель, служивший в то время алхимиком и тайным камердинером у саксонского курфюрста. Кункель попросил своего сослуживца Крафта, отправлявшегося в Гамбург, выведать у Бранда какие-либо сведения о фосфоре. Крафт, однако, сам решил воспользоваться секретом Бранда. Он купил у него секрет за 200 талеров и, изготовив достаточное количество фосфора, отправился в путешествие по Европе, где с большим успехом

демонстрировал перед знатными особами свечение фосфора. В частности, в Англии он показывал фосфор королю Карлу II и ученому Бойлю. Тем временем Кункелю удалось самому приготовить фосфор способом, близким к способу Бранда. Это происходило в 70-х годах XVII в. В третий раз фосфор открыл Бойль в 1680 г., который, так же как и Кункель, опубликовал данные о свойствах фосфора, но о способе его получения сообщил в закрытом пакете лишь Лондонскому королевскому обществу.

Фосфор не принес богатства Бранду и Бойлю, но обогатил Крафта и Кункеля. Особенно широкую производственную деятельность по изготовлению этого вещества развил ассистент Бойля Хэнквич: 50 лет он широко торговал фосфором по весьма высокой цене. По поводу природы фосфора высказывались самые фантастические предположения. В XVIII в. фосфором занимались многие крупные ученые и среди них Маргграф, усовершенствовавший способ получения фосфора из мочи путем добавления к последней хлорида свинца (1743).

В 1777 г. Шееле установил наличие фосфора в костях и рогах животных в виде фосфорной кислоты, связанной с известью. Некоторые авторы, впрочем, приписывают это открытие другому шведскому химику Гану, однако именно Шееле разработал способ получения фосфора из костей. Элементарным веществом фосфор был признан Лавуазье на основе его известных опытов по сжиганию фосфора в кислороде. В таблице простых тел Лавуазье поместил фосфор во второй группе простых тел, неметаллических, окисляющихся и дающих кислоты. С XIX в. фосфор получил широкое применение главным образом в виде солей, используемых для удобрения почв.

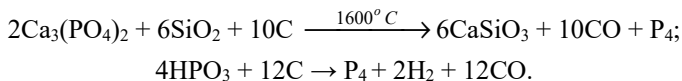
Физические свойства

	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$	$t_{кип.}$	Химическая формула	Тип кристаллической решётки
Белый	1,823	44,1 °C	280 °C	P ₄	Молекулярная
Красный	≈ 2,2– 2,34	—	Возгоняется при 423 °C	P	Атомарная
Чёрный	2,69	1000 °C при P = 1,8 МПа	Возгоняется при 453 °C	P	Атомарная

Минералы

Сванбергит – $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$;
 фосфорит – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 фторапатит – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$;
 гидроксоapatит – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Методы получения

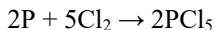
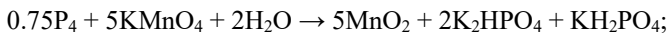
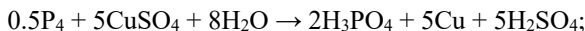
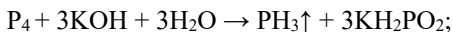


Химические свойства

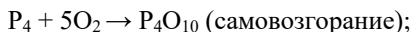
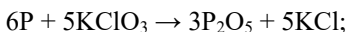
Свойства фосфора в степени окисления 0



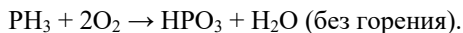
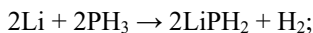
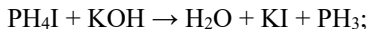
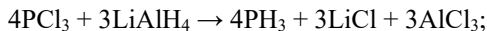
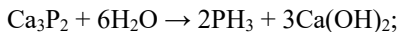
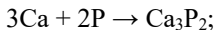
(практически не протекает!);



(PCl_3 при недостатке хлора);



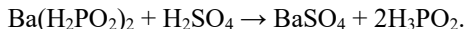
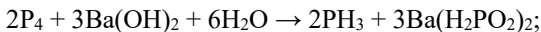
Свойства фосфора в степени окисления –3



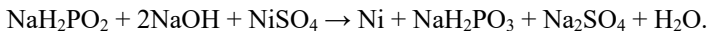
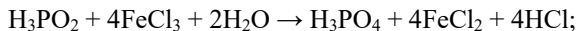
Свойства фосфора в степени окисления +1

Основное соединение – фосфорноватистая кислота H_3PO_2 .

Получение:

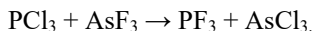
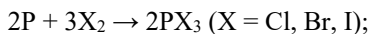


Несмотря на то, что в H_3PO_2 три атома водорода, она одноосновная. H_3PO_2 и её соли являются сильными восстановителями:

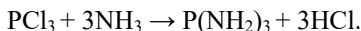
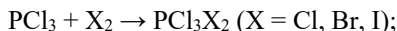
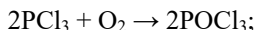
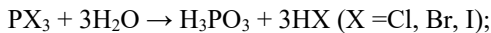


Свойства фосфора в степени окисления +3

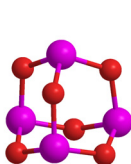
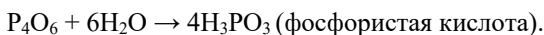
Галогениды:



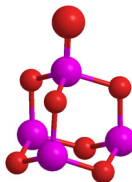
PF_3 не гидролизуется, образует комплексы с d -элементами, сопоставимые по силе с карбонильными.



Оксиды и гидроксиды:



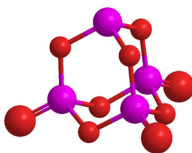
P_4O_6



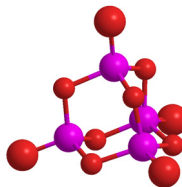
P_4O_7



P_4O_8

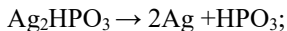


P_4O_9



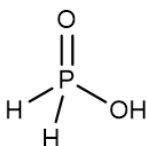
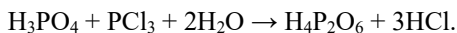
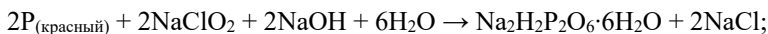
P_4O_{10}

Фосфористая кислота является хорошим восстановителем, хотя и более слабым, чем H_3PO_2 .

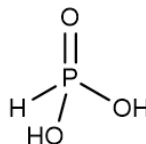


Свойства фосфора в степени окисления +4

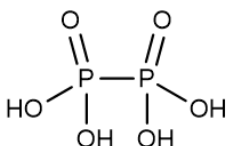
Основное соединение – гипофосфорная кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.



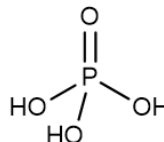
фосфорноватистая кислота



фосфористая кислота



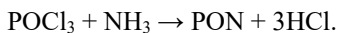
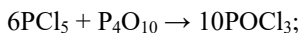
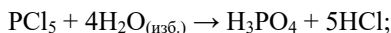
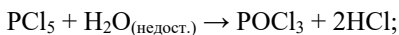
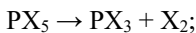
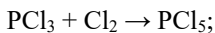
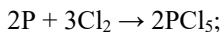
фосфорноватая кислота



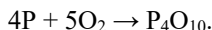
ортофосфорная кислота

Свойства фосфора в степени окисления +5

Галогениды:



Оксиды и гидроксиды:

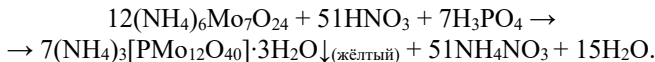


Растворы фосфатов и гидрофосфатов имеют щелочную реакцию среды (из-за $pK_{a2} = 7,21$ и $pK_{a3} = 12,67$).

$H_2PO_4^-$ – все соли растворимы;

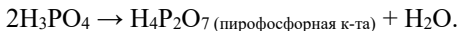
HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} – растворимы только соли щелочных металлов, кроме солей Li.

Качественная реакция на фосфат-анион:

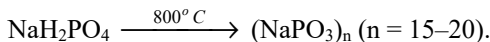
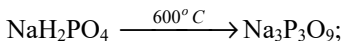
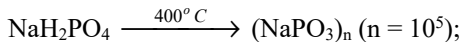
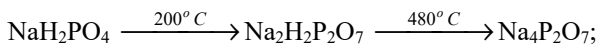
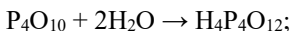


Полифосфорные кислоты:

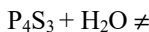
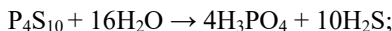
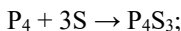
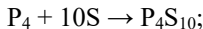
Общая формула: $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$.



При дальнейшем нагреве образуется кислота $(HPO_3)_n$. Также существуют циклические полифосфорные кислоты $(HPO_3)_n$ ($n = 1-8$).



При взаимодействии фосфора и серы образуется **ряд сульфидов**:



Также образуются сульфиды P_4S_9 , P_4S_7 , P_4S_5 , но все при нагревании образуют P_4S_3 .

As, Sb, Bi

История открытия

Мышьяк. Соединения мышьяка (англ. и франц. Arsenic, нем. Arsen) известны очень давно. В III–II тысячелетиях до н. э. уже умели получать сплавы меди с 4–5 % мышьяка. У Теофраста, ученика Аристотеля (IV–III в. до н. э.), встречающийся в природе красный сульфид мышьяка именуется реальгаром; Плиний называет желтый сернистый мышьяк As_2S_3 аурипигментом (Auripigmentum) – т. е. окрашенным в золотистый цвет, а позднее он получил название орпимент (orpiment). Древнегреческое слово «арсеникон», а также «сандарак» относятся главным образом к сернистым соединениям. В I в. Диоскорид описал обжигание аурипигмента и образующийся при этом продукт – белый мышьяк (As_2O_3). В алхимический период развития химии считалось неоспоримым, что арсеник (Arsenik) имеет сернистую природу, а так как сера (Sulphur) почиталась «отцом металлов», то и арсенику приписывали мужские свойства.

Неизвестно, когда именно впервые был получен металлический мышьяк. Обычно это открытие приписывается Альберту великому (XIII в.). Окрашивание меди при добавках мышьяка в белый серебристый цвет алхимики рассматривали как превращение меди в серебро и приписывали такую «трансмутацию» могущественной силе мышьяка. В средние века и в первые столетия нового времени стали известны ядовитые свойства мышьяка. Впрочем, еще Диоскорид (I в.) рекомендовал больным астмой вдыхание паров продукта, получаемого при нагревании реальгара со смолой. Парацельс уже широко применял белый мышьяк и другие соединения мышьяка для лечения. Химики и горняки XV–XVII в. знали о способности мышьяка сублимироваться и образовывать парообразные продукты со специфическим запахом и ядовитыми свойствами. Василий Валентин упоминает о хорошо известном металлургам XVI века доменном дыме (Huttenrauch) и его специфическом запахе.

Греческое (и латинское) название мышьяка, относившееся к сульфидам мышьяка, происходит от греческого «мужской». Имеются и другие объяснения происхождения этого названия, например, от арабского arsa rakī, означавшего «глубоко в тело проникающий несчастный яд»; вероятно, арабы заимствовали это название от греков. Русское название мышьяк известно с давних пор. В литературе оно появилось со времен Ломоносова, который считал мышьяк

полуметаллом. Наряду с этим названием в XVIII в. употреблялось слово «арсеник», а мышьяком называли As_2O_3 . Захаров (1810) предлагал название мышьяковик, но оно не прижилось.

Сурьма. Сурьму (англ. Antimony, франц. Antimoine, нем. Antimon) человек знает издавна и в виде металла, и в виде некоторых соединений. Бертло описывает фрагмент вазы из металлической сурьмы, найденный в Телло и относящийся к началу III в. до н. э. Найдены и другие предметы из металлической сурьмы, в частности, в Грузии, датируемые I тысячелетием до н. э. Хорошо известна сурьмяная бронза, употреблявшаяся в период древнего Вавилонского царства. Сплавы сурьмы со свинцом использовались для изготовления разнообразных изделий. Следует, однако, отметить, что в древности металлическая сурьма, по-видимому, не считалась индивидуальным металлом, ее принимали за свинец. Из соединений сурьмы в Междуречье, Индии, Средней Азии и других азиатских странах была известна сернистая сурьма (Sb_2S_3), или минерал «сурьмяный блеск». Из минерала делали тонкий блестящий черный порошок, применявшийся для косметических целей, особенно для гримировки глаз («глазная мазь»).

Однако, вопреки всем этим данным о давнем распространении сурьмы и ее соединений, известный исследователь в области археологической химии Лукас утверждает, что в древнем Египте сурьма была почти не известна. Там, пишет он, установлен только один случай применения металлической сурьмы и немного случаев употребления соединений сурьмы. Кроме того, по мнению Лукаса, во всех археологических металлических объектах сурьма присутствует лишь в виде примесей; сернистая же сурьма, по крайней мере, до времени Нового царства, вообще не употреблялась для гримирования, о чем свидетельствует раскраска мумий.

Между тем еще в III тысячелетии до н. э. в азиатских странах, да и в самом Египте существовало косметическое средство, называемое «стем», «местем» или «стимми» (stimmi); во II тысячелетии до н. э. появляется индийское слово «сурьма»; но все эти названия применялись главным образом для сернистого свинца (свинцового блеска). В Сирии и Палестине задолго до начала н. э. черный грим именовался не только «стимми», но и «каххаль» или «коголь», что во всех трех случаях означало любой тонкий сухой или растертый в виде мази порошок. Позднейшие писатели (около начала н. э.), например Плиний, называют «стимми» и «стиби» – косметические и фармацевтические средства для гримирования и лечения глаз. В греческой литературе Александрийского периода эти слова также означают косметическое средство черного цвета (черный порошок). Эти наименования переходят в арабскую литературу с некоторыми вариациями. Алхимики называли сурьмяный, так же, впрочем, как и свинцовый блеск антимионем

(Antimonium). В словаре Руланда (1612) это слово объясняется как алкофоль, камень из свинцовых рудных жил, марказит, сатурн, сурьма (Stibium), а стибium или стимми – как черная сера или минерал, который немцы называют «списгласс» (Spiesglas), впоследствии Briesglanz (вероятно, производное от стибium).

Однако, несмотря на такую путаницу в названиях, именно в алхимический период в Западной Европе сурьма и ее соединения были наконец разграничены со свинцом и его соединениями. Уже в алхимической литературе, а также в сочинениях эпохи Возрождения металлическая и сернистая сурьма обычно описывается достаточно точно. Начиная с XVI в. сурьму стали применять для самых различных целей, в частности, в металлургии золота, для полировки зеркал, позднее в типографском деле и в медицине. Русское слово «сурьма» имеет тюркское происхождение; первоначальное значение этого слова – грим, мазь, притирание. Это название сохранилось во многих восточных языках (фарси, узбекский, азербайджанский, турецкий и др.) до наших времен. Ломоносов считал элемент «полуметаллом» и называл его «сурьма».

Висмут. История висмута (англ. Bismuth, франц. Bismuth, нем. Wismut) сложна, так как вплоть до XVIII в. этот металл путали со свинцом, оловом и сурьмой. Как своеобразный металл, а также в виде солей, висмут был известен в Центральной Европе с XV в. под разными названиями. Он упоминается у многих авторов книг XV–XVII вв., в частности, у Валентина и Парацельса; его производство описано Агриколой. В «Алхимическом словаре» Руланда (1612) висмут (Bisematum) объясняется как «всякий легчайший, бледнейший и дешевлеший свинец», в другом месте «Словаря» говорится о белом висмуте, как синониме альбедо (albe do – «белое»), белом марказите (под которым, однако, понимали не минерал FeS_2 , а некоторые металлические руды), свинцовой золе (Plumbum cinereum) и др. В XVI и XVII вв. висмут широко применялся в сплавах (в частности, в типографском сплаве), а его соли – в медицине и косметике, но лишь в XVIII в. Потт и Бергман установили его различия от других металлов и предложили считать висмут простым телом. Происхождение названия висмута неясно. По мнению Липпмана, наиболее вероятно, что оно произошло от горняцких слов wis и mat (искаженно weisse masse и weisse materia), т. е. «белая масса», «белая материя».

Минералы

Мышьяк:

Арсенолит – As_2O_3 ;
арсениопирит – $\text{Fe}[\text{AsS}]$;
аурипигмент – As_2S_3 ;
кобальтин – CoAsS .

Сурьма:

Антимонит – Sb_2S_3 ;
 пираргирит – $(\text{Ag}_3^{\text{I}}\text{Sb}^{\text{III}})\text{S}_3$;
 буланжерит – $\text{Pb}_2\text{Sb}_4\text{S}_{11}$.

Висмут:

Висмутин – Bi_2S_3 ;
 висмутит – $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2\text{O}_2$;
 заварикит – $(\text{BiO})\text{F}$.

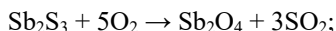
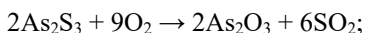
Физические свойства

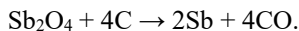
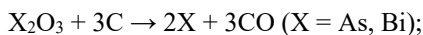
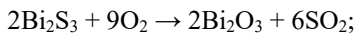
Мышьяк. В свободном состоянии мышьяк похож на металл, он довольно хорошо проводит электрический ток и тепло, однако, в отличие от настоящих металлов, он очень хрупок и легко измельчается в ступке в порошок. Мышьяк способен существовать в нескольких аллотропических формах, из которых наиболее устойчив серый мышьяк, так называемый металлический.

Сурьма. В свободном состоянии сурьма образует серебристо-белые кристаллы с металлическим блеском. Напоминая внешним видом металл, кристаллическая сурьма обладает большей хрупкостью и меньшей тепло- и электропроводностью. В отличие от большинства других металлов, при застывании расширяется.

Висмут. Висмут представляет собой металл серебристо-белого цвета с розоватым оттенком, который является диамагнетиком с магнитной восприимчивостью $-1,34 \cdot 10^{-9}$ при 293 К, что делает его самым диамагнитным металлом. Образец висмута, подвешенный на нитке, достаточно заметно отклоняется в сторону от поднесённого сильного магнита. При комнатной температуре висмут хрупок и в изломе имеет грубозернистое строение, но при температуре 150–250 °С проявляет пластические свойства. Монокристаллы висмута пластичны и при комнатной температуре, при медленном приложении усилия легко изгибаются.

	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл}}$	$t_{\text{кип}}$
As	5,727	Сублимируется при 615 °С	
Sb	6,697	630,63 °С	1635 °С
Bi	9,78	271,5 °С	1564 °С

Методы получения

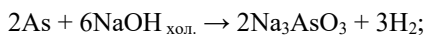
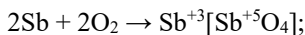
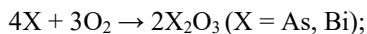


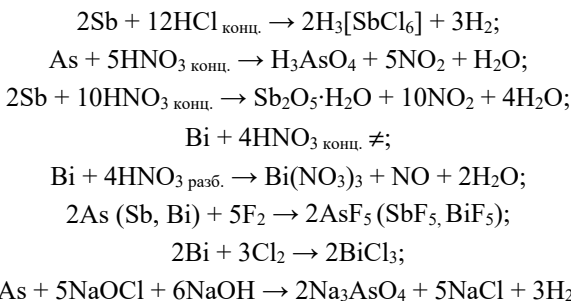
Цвета некоторых соединений при н. у.

	O^{2-}	S^{2-}	F^-
As^{3+}	Белый	Тёмно-жёлтый	Бесцветная жидкость
As^{5+}	Белый	Ярко-жёлтый	Бесцветный газ
Sb^{3+}	Белый	Серый или оранжево-красный	Бесцветный
Sb^{5+}	Светло-жёлтый	Тёмно-оранжевый	Бесцветная маслянистая жидкость
Bi^{3+}	Желтовато-белый	Коричнево-чёрный	Бесцветный
Bi^{5+}	Красный (неустойчив)	—	Бесцветный
	Cl^-	Br^-	I^-
As^{3+}	Бесцветная жидкость	Бесцветный	Оранжево-красный
As^{5+}	Бесцветная жидкость (неустойчива)	—	—
Sb^{3+}	Бесцветный	Бесцветный	Бордовый
Sb^{5+}	Бесцветная жидкость	—	—
Bi^{3+}	Бесцветный	Лимонно-жёлтый	Черный, темно-коричневый

Химические свойства

Свойства простых веществ

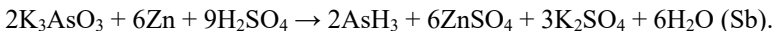
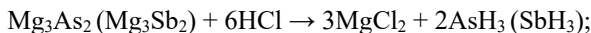
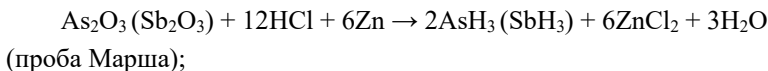




(реакция Марша).

Свойства соединений в степени окисления –3

Получение:

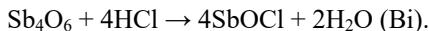
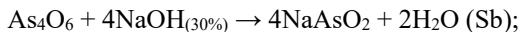
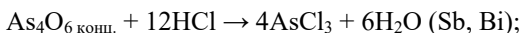


Арсин и стибин очень неустойчивы, разлагаются на простые вещества.

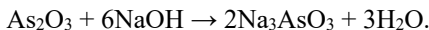
Свойства соединений в степени окисления +3

Оксиды и гидроксиды:

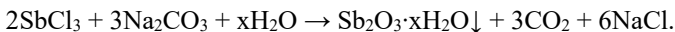
В ряду As–Sb–Bi уменьшаются кислотные свойства и возрастают основные свойства.



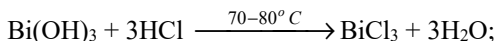
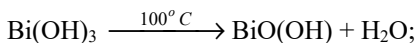
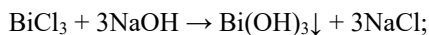
H_3AsO_3 – мышьяковистая кислота, слабая ($K_{a1} = 6 \cdot 10^{-10}$):

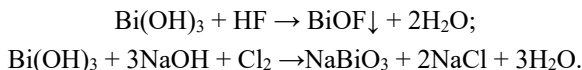


Также существуют метаарсениты XAsO_2 :



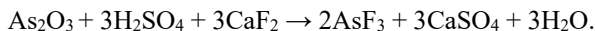
У Bi есть гидроксид $\text{Bi}(\text{OH})_3$.



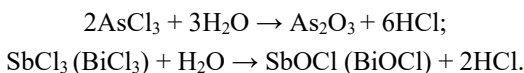


Галогениды:

Получают взаимодействием простых веществ AsF_3 , SbF_3 , SbCl_3 .

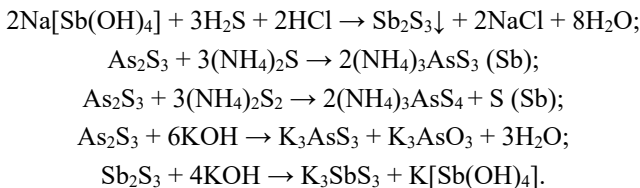


Все галогениды гидролизуются:

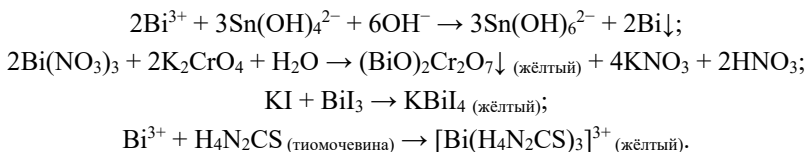


Сульфиды:

Получают взаимодействием простых веществ или через подкисленные растворы H_2S :

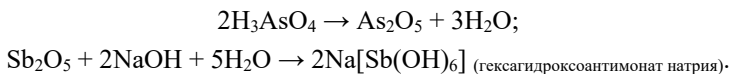


Качественные реакции на ион Bi^{3+} :

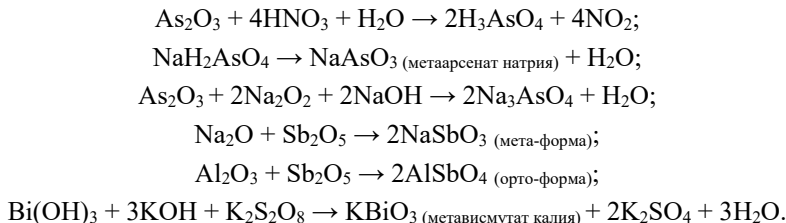


Свойства соединений в степени окисления +5

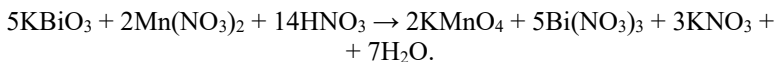
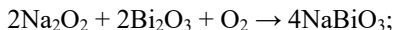
Оксиды и гидроксиды:



H_3AsO_4 — мышьяковая кислота:

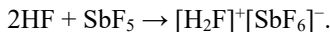


Висмутаты являются сильными окислителями, окислительные свойства в степени окисления +5 растут в ряду As–Sb–Bi.

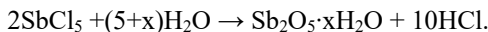
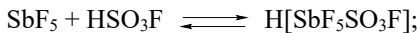


Галогениды:

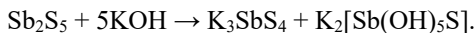
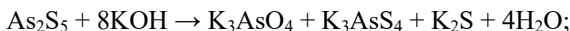
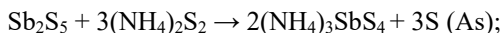
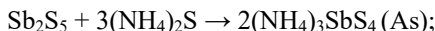
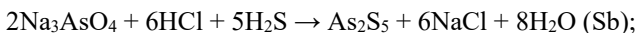
Существуют SbF_5 , SbCl_5 , AsF_5 , AsCl_5 , BiF_5 . Они являются сильнейшими кислотами Льюиса:



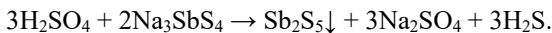
Магическая кислота – раствор SbF_5 в HSO_3F .



Сульфиды:



Получение тиаантимонатов и тиаарсенатов:



Кислород

История открытия

Открытие кислорода (англ. Oxygen, франц. Oxygene, нем. Sauerstoff) ознаменовало начало современного периода развития химии. С глубокой древности было известно, что для горения необходим воздух, однако многие века процесс горения оставался непонятным. Лишь в XVII в. Майов и Бойль независимо друг от друга высказали мысль, что в воздухе содержится некоторая субстанция, которая поддерживает горение, но эта вполне рациональная гипотеза не получила тогда развития. Представление о горении как о процессе соединения горящего тела с некой составной частью воздуха казалось в то время противоречащим столь «очевидному факту», как то, что при горении имеет место разложение горящего тела на элементарные составные части. Именно на этой основе на рубеже XVII в. возникла теория флогистона, созданная Бехером и Шталем.

С наступлением химико-аналитического периода развития химии (вторая половина XVIII в.) и возникновением «пневматической химии» — одной из главных ветвей химико-аналитического направления — горение, а также дыхание вновь привлекли к себе внимание исследователей. Открытие различных газов и установление их важной роли в химических процессах явилось одним из главных стимулов для систематических исследований процессов горения веществ, предпринятых Лавуазье.

Кислород был открыт в начале 70-х годов XVIII в. Первое сообщение об этом открытии было сделано Пристлеем на заседании Английского королевского общества в 1775 г. Пристлей, нагревая красную окись ртути большим зажигательным стеклом, получил газ, в котором свеча горела более ярко, чем в обычном воздухе, а тлеющая лучина вспыхивала. Пристлей определил некоторые свойства нового газа и назвал его дефлогистированным воздухом (dephlogisticated air). Однако двумя годами ранее Пристлея (1772) Шееле тоже получал кислород разложением окиси ртути и другими способами. Шееле назвал этот газ огненным воздухом (Feuerluft). Сообщение же о своем открытии Шееле смог сделать лишь в 1777 г. Между тем в 1775 г. Лавуазье выступил перед Парижской академией наук с сообщением, что ему удалось получить «наиболее чистую часть воздуха, который нас окружает», и описал свойства этой части воздуха. Вначале Лавуазье называл этот «воздух» эмпирейным, жизненным (Air empireal, Air vital),

основанием жизненного воздуха (Base de l'air vital). Почти одновременное открытие кислорода несколькими учеными в разных странах вызвало споры о приоритете. Особенно настойчиво признания себя первооткрывателем добивался Пристлей. По существу, споры эти не окончились до сих пор. Подробное изучение свойств кислорода и его роли в процессах горения и образования окислов привело Лавуазье к неправильному выводу о том, что этот газ представляет собой кислотообразующее начало. В 1779 г. Лавуазье в соответствии с этим выводом ввел для кислорода новое название – кислотообразующий принцип (principe acidifiant ou principe oxugine). Фигурирующее в этом сложном названии слово oxugine Лавуазье произвел от греч. «кислота» и «я произвожу».

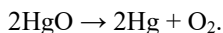
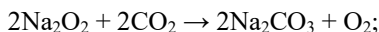
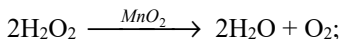
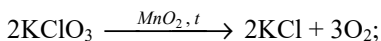
Физические свойства

При нормальных условиях может существовать в двух аллотропных модификациях O₂(кислород) и O₃(озон).

	ρ при н. у.	t _{пл.}	t _{кип.}	Цвет
Кислород	1,429 г/л	–218,79°C	–182,962°C	Бесцветный
Озон	2,144 г/л	–192,2°C	–112°C	Голубой

Методы получения

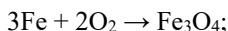
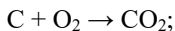
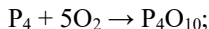
1. Промышленный способ: перегонка жидкого воздуха.
2. Лабораторные способы:

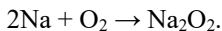


Химические свойства

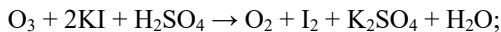
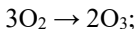
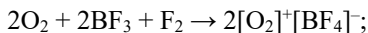
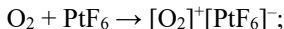
Свойства кислорода в степени окисления 0

Вступает в реакцию со всеми веществами, кроме лёгких галогенов и инертных газов:

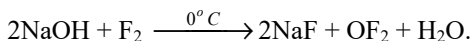
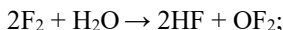




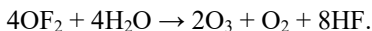
Окисляется сильными окислителями, образуя катион O_2^+ :



Свойства кислорода в степени окисления +2



OF_2 – сильнейший окислитель:



Свойства кислорода в отрицательной степени окисления

O_3^- – озониды; O_2^- – супероксиды; O_2^{2-} – пероксиды; O^{2-} – оксиды.

Виды оксидов:

1. Оксиды активных металлов: M_2O (щелочных металлов), MO (щелочноземельных металлов), M_2O_3 (редкоземельных металлов) – имеют высокие КЧ, ионные, реагируют с водой.

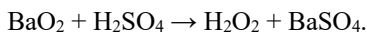
2. Оксиды *p*- и *d*-элементов в степени окисления от 1 до +3(+4) – ковалентные, полимерные, не растворяются и не реагируют с H_2O .

3. Оксиды *p*- и *d*-элементов в высоких степенях окисления – молекулярные, растворимы в H_2O с образованием кислот.

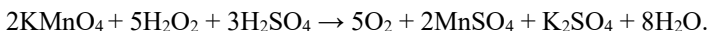
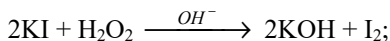
4. Металлоподобные оксиды с нерегулярным составом, не растворимы в H_2O .

Пероксид водорода:

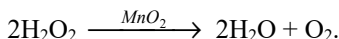
Получение:



Свойства: проявляет окислительные свойства в щелочной и нейтральной среде и восстановительные в кислой:



Также H_2O_2 разлагается под действием MnO_2 :



S, Se, Te

История открытия

Сера. Сера (англ. Sulfur, франц. Sufre, нем. Schwefel) в самородном состоянии, а также в виде сернистых соединений известна с самых древнейших времен. С запахом горящей серы, удушающим действием сернистого газа и отвратительным запахом сероводорода человек познакомился, вероятно, еще в доисторические времена. Именно из-за этих свойств сера использовалась жрецами в составе священных курений при религиозных обрядах. Элементарную природу серы установил Лавуазье в своих опытах по сжиганию. С введением пороха в Европе началось развитие добычи природной серы, а также разработка способа ее получения из пиритов; последний был распространен в древней Руси. Впервые в литературе он описан у Агриколы. Происхождение латинского названия Sulfur неясно. Полагают, что это название заимствовано от греков. В литературе алхимического периода сера часто фигурирует под различными тайными названиями. У Руланда можно найти, например, названия Zarnec («яйца с огнем»), Thucios («живая сера»), Terra foetida, spiritus foetens, Scorith, Pater и др. Древнерусское название «сера» употребляется уже очень давно. Под ним подразумевались разные горючие и дурно пахнущие вещества, смолы, физиологические выделения (сера в ушах и пр.). По-видимому, это название происходит от санскритского *cira* («светло-желтый»).

Селен. Селен (англ. Selenium, франц. Selenium, нем. Selren) открыт в 1817 г. Берцелиусом, который так рассказывает об этом открытии: «Я исследовал в содружестве с Готлибом Ганом метод, который применяют для производства серной кислоты в Грисхольме. Мы обнаружили в серной кислоте осадок, частью красный, частью светло-коричневый. Этот осадок, опробованный с помощью паяльной трубки, издавал слабый редечный запах и образовывал свинцовый королек. Согласно Клапроту, такой запах служит указанием на присутствие теллура. Ган заметил при этом, что на руднике в Фалюне, где собирается сера, необходимая для приготовления кислоты, также ощущается подобный запах, указывающий на присутствие теллура. Любопытство, вызванное надеждой обнаружить в этом коричневом осадке новый редкий металл, заставило меня исследовать осадок. Приняв намерение отделить теллур, я не смог, однако, открыть в осадке никакого теллура. Тогда я собрал все, что образовалось при получении серной кислоты, путем сжигания

фалюнской серы за несколько месяцев и подверг полученный в большом количестве осадок обстоятельному исследованию. Я нашел, что масса (т. е. осадок) содержит до сих пор неизвестный металл, очень похожий по своим свойствам на теллур. В соответствии с этой аналогией я назвал новое тело селеном (Selenium) от греч. – луна, так как теллур назван по имени Tellus (Теллус) – нашей планеты». Таким образом, название селен как бы подчеркивает, что этот элемент – спутник теллура, подобно тому, как луна спутник земли. Добавим к этому, что Берцелиусу пришлось провести большое сравнительное исследование реакций селена и теллура.

Теллур: Открытие теллура (англ. Tellurium, нем. Tellur, франц. Tellure) относится к началу расцвета химико-аналитических исследований во второй половине XVIII в. К тому времени в Австрии в области Семигорье (Трансильвания) была найдена новая золотосодержащая руда. Ее называли тогда парадоксальное золото (Aurum paradoxicum), белое золото (Aurum album), проблематичное золото (Aurum problematicum), так как минералоги ничего не знали о природе этой руды, горняки же считали, что она содержит висмут или сурьму.

В 1782 г. Мюллер (впоследствии барон Рейхенштейн), горный инспектор в Семигорье, исследовал руду и выделил из нее, как он полагал, новый металл. Чтобы удостовериться в своем открытии, Мюллер послал пробу «металла» шведскому химику-аналитику Бергману. Бергман, тогда уже тяжело больной, начал исследование, но успел установить лишь то, что новый металл отличается по химическим свойствам от сурьмы. Последовавшая вскоре смерть Бергмана прервала исследования, и прошло более 16 лет, прежде чем они возобновились.

Тем временем в 1786 г. профессор ботаники и химии университета в Пеште Китаibel выделил из минерала верлита (содержащего теллуриды серебра, железа и висмута) какой-то металл, который он считал до тех пор неизвестным. Китаibel составил описание нового металла, но не опубликовал его, а лишь разослал некоторым ученым. Так оно попало к венскому минералогу Эстнеру, который познакомил с ним Клапрота. Последний дал благоприятный отзыв о работе Китаибеля, но существование нового металла пока еще не было окончательно подтверждено. Клапрот продолжил исследования Китаибеля и в результате полностью устранил всякие сомнения. В январе 1798 г. он выступил с сообщением перед Берлинской академией наук об открытии им в трансильванском «белом золоте» особого металла (!), который получен «от матери земли» и назван поэтому теллуrom (Tellur) от слова tellus «Земля» (планета).

И действительно, первые десятилетия XIX в. теллур причисляли к металлам. В 1832 г. Берцелиус обратил внимание на сходство теллура с

селеном и серой (на что делались указания и раньше), после чего теллур причислили к металлоидам (по номенклатуре Берцелиуса). В русской химической литературе начала XIX в. новый элемент называли теллуrom, теллурием, теллуrom, теллюрием; после появления учебника химии Гесса укоренилось название «теллур».

Минералы

Сера:

Железный колчедан, или пирит – FeS_2 ;
цинковая обманка, или сфалерит (вюрцит) – ZnS ;
свинцовый блеск, или галенит – PbS ;
киноварь – HgS ;
антимонит – Sb_2S_3 .

Селен:

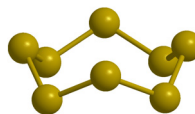
Ашавалит – FeSe ;
клаусталит – PbSe ;
тиманнит – HgSe ;
гуанахуатит – $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{S})_3$;
хастит – CoSe_2 .

Теллур:

Вулканит – CuTe ;
алтаит – PbTe ;
гессит – Ag_2Te .

Физические свойства

Каждый из данных элементов имеет аллотропные модификации, которые различаются по своим физическим свойствам, поэтому мы приведем свойства наиболее стабильных модификаций:



Структура S_8

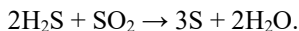
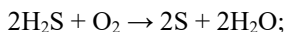
	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C	Цвет
Моноклинная сера (β)	1,96	119,3	444,6	Желтый
Ромбическая сера (α)	2,07	112,8	При 95,4 °C переходит в β -серу	Жёлтый
Металлический Se	4,81	221	685	Серый
Te	6,24	449,51	988	Серебристый

Помимо металлического селена, существует кристаллический, который окрашен в красный цвет.

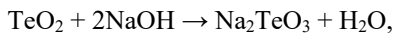
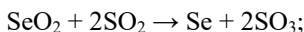
Окраска пламени соединениями элементов

S	Se	Te
—	Голубой	Зелёный

Методы получения



Se и Te сопутствуют S в CuFeS_2 .



затем Na_2TeO_3 подвергают электролизу.

Химические свойства

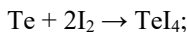
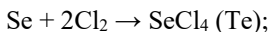
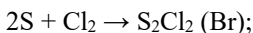
Свойства простых веществ

S реагирует со всеми неметаллами, кроме инертных газов, Se, I₂, N₂.

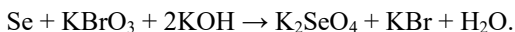
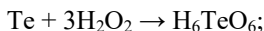
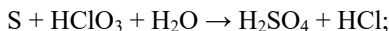
Se реагирует со всеми неметаллами, кроме инертных газов, S, C, N₂.

Te реагирует с O₂ и Hal₂.

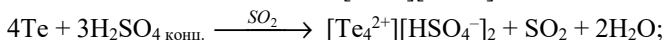
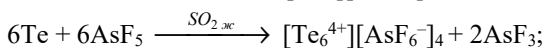
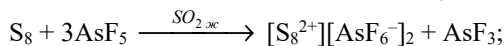
S, Se, Te взаимодействуют с большинством металлов.

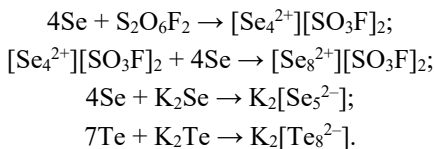
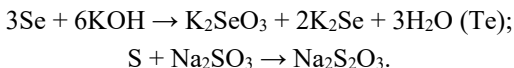


Окисляются сильными окислителями:

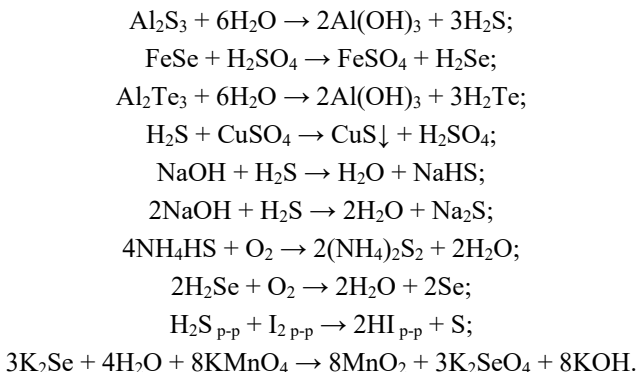


Образование поликатионов и полианионов S, Se и Te:

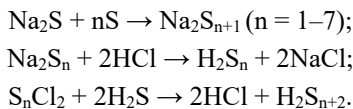


**Диспропорционирование:****Свойства соединений в степени окисления –2**

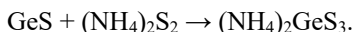
Гидриды H_2S , H_2Se , H_2Te (разлагается при 0°C) образуют соли и легко окисляются:

**Свойства соединений в отрицательной степени окисления**

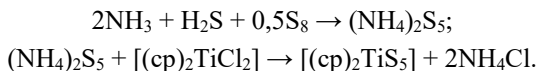
Представлены полисульфидами и полисульфанами:



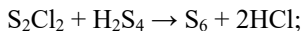
Существуют H_2S_n ($n \leq 23$), Na_2Se_4 и Na_2Te_6 . Полисульфиды окисляют низшие сульфиды:



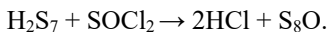
Также полисульфаны могут образовывать комплексы соединения, где анионы играют роль мостиковых и концевых лигандов:



Из полисульфанов получают циклы серы различной величины:

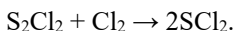
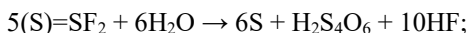
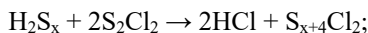


Также можно получить различные оксиды серы:



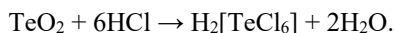
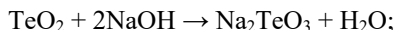
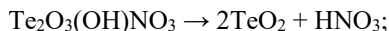
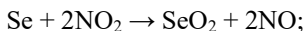
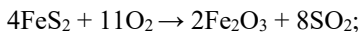
Получение и свойства низших галогенидов:

Синтезируют взаимодействием простых веществ:

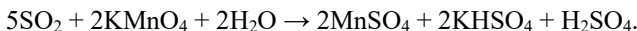
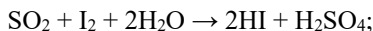


Свойства соединений в степени окисления +4

Оксиды:



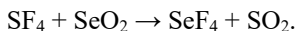
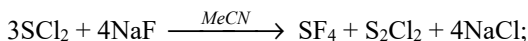
Для оксидов характерна окислительно-восстановительная двойственность:



SO_2 может быть донором или акцептором электронной пары, образуя комплексные соединения типа $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$.

Галогениды и оксогалогениды:

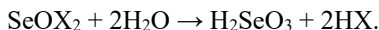
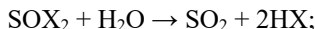
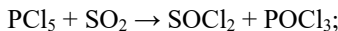
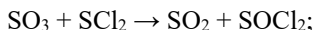
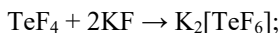
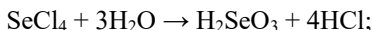
Получение:



SF_4 – хороший фторирующий агент.

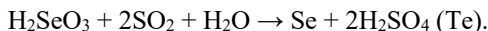
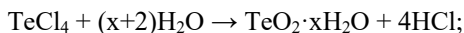
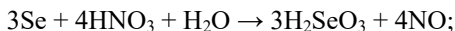


Все XHal_4 легко гидролизуются и взаимодействуют с галогенидами металлов:



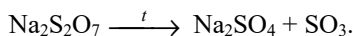
SOCl_2 – эффективный осушитель в получении безводных хлоридов металлов.

Кислоты:

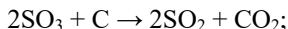


Свойства соединений в степени окисления +6

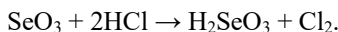
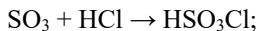
Оксиды и кислоты:



SO_3 – сильный окислитель.

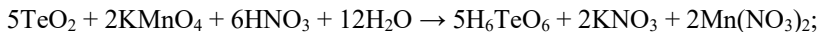
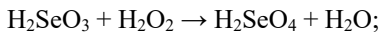


Образует кислоты:



TeO_3 неустойчив.

Получение кислот:

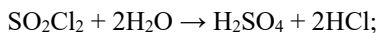
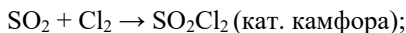


H_2SeO_4 – сильнейший окислитель:



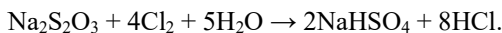
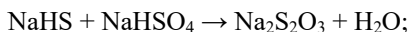
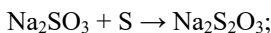
Галогениды и оксогоалогениды:

Существуют SF_6 , SeF_6 , TeF_6 , из них устойчив SF_6 .

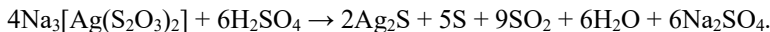
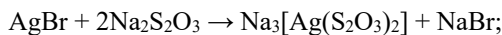


Многообразие оксокислот серы

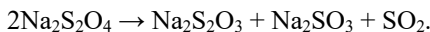
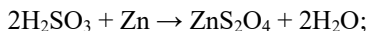
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – тиосерная кислота. Она и её соли являются хорошими восстановителями.



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ – сильный комплексообразователь:

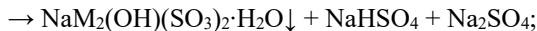


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – дитионистая кислота.



Дитиониты являются сильными восстановителями.

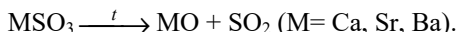
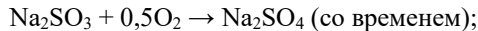
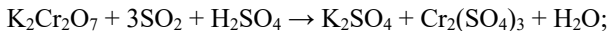
H_2SO_3 – сернистая кислота, соли – сульфиты, гидросульфиты, пиросульфиты.



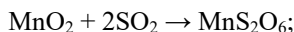
($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ (из-за низкой K_{a2}));

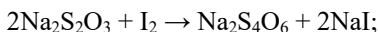
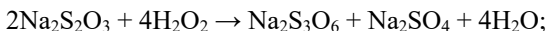
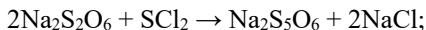
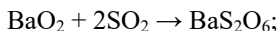


Соли сернистой кислоты являются восстановителями:



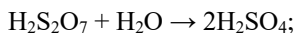
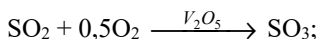
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ – дитионовая кислота и $(\text{SO}_3-\text{S}^0-\text{SO}_3)^{2-}$ – политионовые кислоты:



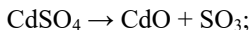
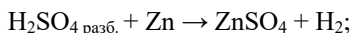
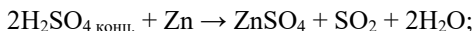


$\text{SO}_2_{\text{p-p}} + \text{H}_2\text{S}_{\text{p-p}} \rightarrow \text{жидкость Вакенродера}$
(политионовые кислоты, коллоидная S, SO_2 , H_2SO_4 и т.д.).

H_2SO_4 – серная кислота. Соли – сульфаты, пиросульфаты.



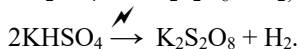
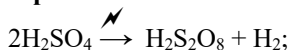
Окислитель:



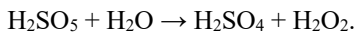
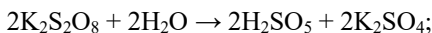
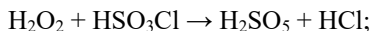
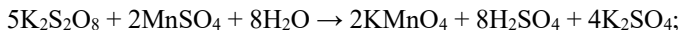
Образует квасцы $(\text{M}_I^{+1}\text{M}_{II}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ и соли Туттона $(\text{M}_I^{+1}\text{M}_{II}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$.



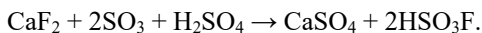
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – пероксодисерная и H_2SO_5 – пероксомоносерная кислота или кислота Каро.



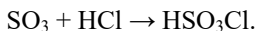
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ – сильный окислитель.



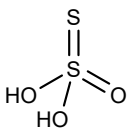
Галогенсульфоновые кислоты:



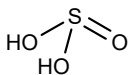
Смесь HSO_3F , SO_3 и SbF_5 называется магической кислотой:



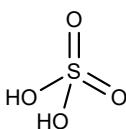
Строение кислот:



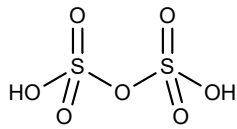
тиосерная
кислота



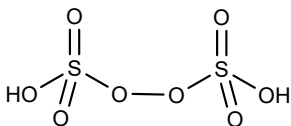
сернистая
кислота



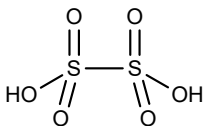
серная
кислота



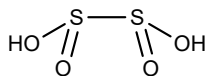
дисерная
кислота



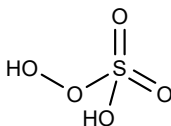
пероксодисерная
кислота



дитионовая
кислота



дитионистая
кислота



пероксомоносерная
кислота

17 группа

История открытия

Фтор (англ. Fluorine, франц. и нем. Fluor) получен в свободном состоянии в 1886 г., но его соединения известны давно и широко применялись в металлургии и производстве стекла. Первые упоминания о флюорите под названием плавиновый шпат (Fliisspat) относятся к XVI в. В одном из сочинений, приписываемых легендарному Василию Валентину, упоминаются окрашенные в различные цвета камни – «флюссе» (Fliisse от лат. fluere – «течь», «литься»), которые применялись в качестве плавней при выплавке металлов. Об этом же пишут Агрикола и Либавиус. Последний вводит особые названия для этого плавня – плавиновый шпат (Flusspat) и минеральный плавик.

По-видимому, химики и химики-ремесленники познакомились с плавиновой кислотой не позднее XVII в. В 1670 г. нюрнбергский ремесленник Шванхард использовал плавиновый шпат в смеси с серной кислотой для вытравливания узоров на стеклянных бокалах. Однако в то время природа плавинового шпата и плавиновой кислоты была совершенно неизвестна. В более или менее чистом виде плавиновая кислота была получена в 1809 г. Гей-Люссаком и Тенаром путем перегонки плавинового шпата с серной кислотой в свинцовой или серебряной реторте. При этой операции оба исследователя получили отравление. Истинную природу плавиновой кислоты установил в 1810 г. Ампер. Он отверг мнение Лавуазье о том, что в плавиновой кислоте должен содержаться кислород, и доказал аналогию этой кислоты с хлороводородной кислотой. О своих выводах Ампер сообщил Дэви, который незадолго до этого установил элементарную природу хлора. Дэви полностью согласился с доводами Ампера и затратил немало усилий на получение свободного фтора электролизом плавиновой кислоты и другими путями. Принимая во внимание сильное разъедающее действие плавиновой кислоты на стекло, а также на растительные и животные ткани, Ампер предложил назвать элемент, содержащийся в ней, фтором (греч. «разрушение», «гибель», «мор», «чума» и т. д.). Однако Дэви не принял этого названия и предложил другое – флюорин (Fluorine), по аналогии с тогдашним названием хлора – хлорин (Chlorine), оба названия до сих пор употребляются в английском языке. В русском языке сохранилось название, данное Ампером.

Многочисленные попытки выделить свободный фтор в XIX в. не привели к успешным результатам. Лишь в 1886 г. Муассану удалось сделать это и получить свободный фтор в виде газа желто-зеленого цвета. Так как фтор является необычайно агрессивным газом, Муассану пришлось преодолеть множество затруднений, прежде чем он нашел материал, пригодный для аппаратуры в опытах со фтором. U-образная трубка для электролиза фтористоводородной кислоты при 55°C, охлаждаемая жидким хлористым метилом, была сделана из платины с пробками из плавикового шпата.

После того как были исследованы химические и физические свойства свободного фтора, он нашел широкое применение. Сейчас фтор – один из важнейших реагентов для синтеза фторорганических веществ широкого ассортимента.

Хлор. Соединения хлора (англ. Chlorine, франц. Chlore, нем. Chlor), прежде всего поваренная соль и нашатырь, известны очень давно. К более позднему времени относится знакомство с соляной кислотой. В конце XVI в. (1595) о ней упоминает в своей «Алхимии» Либавиус, в XVII в. – Василий Валентин. Тогда соляную кислоту в небольших количествах получали для алхимических и ремесленных целей путем перегонки смеси поваренной соли, железного купороса, квасцов и т. д. Более подробно соляная кислота описана Глаубером, разработавшим способ получения чистой кислоты из смеси поваренной соли с серной кислотой. Глаубер дает рекомендации по применению соляной кислоты, в частности, в качестве приправы к кушаньям вместо уксуса.

Свободный хлор, возможно, был получен тоже Глаубером, а затем Ван Гельмонтом и Бойлем, однако честь официального открытия хлора несомненно принадлежит Шееле. Исследуя в 1774 г. черную магнезию (*Magnesia nigra* – пиролюзит MnO_2), которую считали тогда разновидностью белой магнезии, содержащей тяжелые примеси, например, бария, Шееле обнаружил, что она растворяется в соляной кислоте на холоду с образованием темного коричневого раствора. Шееле предполагал, что при этом должен получаться «воспламеняемый воздух» (водород), как это происходит при действии кислот на металлы, но выделившийся газ совершенно не походил на водород. Шееле собрал газ в пузырь и, наблюдая за ним, заметил, что газ разъедает пробку, обесцвечивает живые цветы, действует на все металлы, за исключением золота, образует дым в смеси с аммиаком, а при его взаимодействии с содой получается обыкновенная соль. Шееле назвал новый газ дефлогистированной соляной (*Dephlogistierte Salzsäure*) или муриевой кислотой (*muria* – «рассол», «соленая вода»). Разрабатывая свою кислородную теорию, Лавуазье дал этой «кислоте» новое название – оксигенированная или окисленная соляная кислота, т. е. соединение кислорода с соляной кислотой (*Acide marin dephlogistique*, *Acide*

muriatique oxygene). Согласно положениям антифлогистической химии, это вещество должно было содержать кислород в соединении с каким-либо элементом, в данном случае мурием (Murium, Muriaticum); именно поэтому в списке простых тел Лавуазье фигурирует особый муриевый радикал (radical muriatique). В конце XVIII – начале XIX в. многие ученые стремились получить мурий в свободном состоянии с тем, чтобы определить его степень окисления в различных соединениях; естественно, что их поиски были безуспешными. В 1809 г., спустя 15 лет после смерти Лавуазье, Гей-Люссак и Тенар, пытаясь обнаружить кислород в окисленной соляной кислоте (т. е. хлоре), пропускали ее над углем в раскаленной фарфоровой трубе. Однако по выходе из трубки газ оставался неизменным, так же как и уголь. Дэви повторил эти опыты и, кроме того, пытался разложить окисленную соляную кислоту электролитически, но в обоих случаях «кислота» не обнаруживала каких-либо изменений. Исследуя действие «кислоты» на металлы и их оксиды, Дэви установил образование хлористых солей. Отсюда следовало, что окисленная соляная кислота представляет собой элементарное вещество, и Дэви решил дать ей новое название – хлорин или хлорный газ (Chlorine и Chloric gas). При выборе названия он исходил из принципа номенклатурной комиссии Парижской академии наук – именовать новые вещества по их свойствам. Газ имел желто-зеленый цвет, отсюда его название от греч. «желто-зеленый». Доводы Дэви были приняты большинством химиков. В 1812 г. Гей-Люссак предложил изменить название газ на «хлор», оно стало общепринятым во всех странах, кроме Англии и США. Свойство хлора легко соединяться со щелочными металлами с образованием хлоридов дало повод Швейгеру предложить в 1811 г. название «галоген», т. е. солеобразователь, солетвор.

Бром. Бром (англ. Bromine, франц. Brome, нем. Brom) впервые был получен в 1825 г. Левигом – студентом Гейдельбергского университета, работавшим у Гмелина. Левиг выделил бром из воды источника в Крейцнахе, воздействуя на нее хлором. Но пока он готовил большее количество препарата для исследования, появилось сообщение Балара (1826). Препаратор из Монпелье описывал тяжелую темно-бурую жидкость, которую он выделил из золы морских водорослей, признал новым элементарным веществом и назвал муридом (от лат. *muria* – «рассол»). Однако комиссия Парижской академии наук (Вокелен, Тенар и Гей-Люссак), проверявшая опыты Балара, нашла это название неудачным, так как соляная кислота называлась тогда *Acidum muriaticum* (муриевая кислота, от гипотетического элемента мурия), а ее соли – муриатами. Столь похожие названия – мурид и муриаты – могли вызвать недоразумения. Комиссия предложила назвать элемент бромом

(Brome) от греческого «зловонный». Это название (с языковыми особенностями) было принято во всех странах.

Иод. Этот элемент (англ. Iodine, франц. Iode, нем. Jod, итал. Iodio) был открыт фабрикантом мыла и селитры Куртуа в 1811 г. Во Франции и других странах с давних пор из соли морских водорослей получали щелочное вещество, называвшееся Soude de Varech или просто Varech (англ. Wrack или wrack, древнерусское вареха). Куртуа обнаружил, что раствор этой золы, называемой им Salin le varech, сильно разъедает медный котел, в котором производилось выпаривание. Желая выяснить причину этого, Куртуа стал добавлять к раствору различные реагенты. При этом он заметил, что в некоторых случаях образуются тяжелые фиолетовые пары, принадлежащие, по-видимому, какому-то неизвестному веществу. В 1813 г. Гей-Люссак исследовал новое вещество и дал ему название иод. Затем, когда было установлено его сходство с хлором, Дэви предложил именовать элемент иодином (аналогичное хлорину); это название принято в Англии и США до сих пор. Оно произведено от греческого слова «темно-синий», «фиалковый».

Минералы

Фтор:

Флюорит – CaF_2 ;
криолит – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Хлор:

Галит – NaCl ;
сильвин – KCl ;
карналлит – $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Бром:

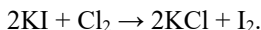
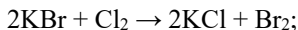
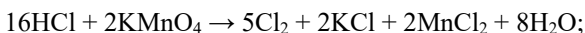
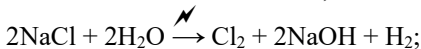
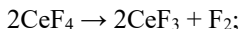
Бромаргирит – AgBr .

Иод:

Лаутарит – $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$;
майерсит – $\text{CuI} \cdot 4\text{AgI}$.

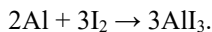
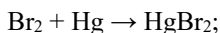
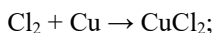
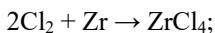
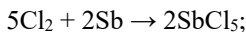
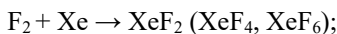
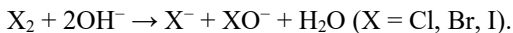
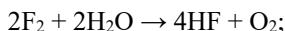
Методы получения

Электролиз HF в KHF_2 :

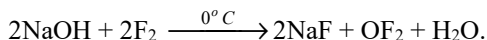
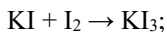
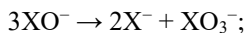


Физические свойства

	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	Цвет	Запах
Фтор F_2	-220	-188	Светло-желтый	Резкий, раздражающий
Хлор Cl_2	-101	-34	Жёлто-зелёный	Резкий, удушливый
Бром Br_2	-7	58	Буровато-коричневый	Резкий, зловонный
Иод I_2	113,5	184,885	Тёмно-серый с металлическим блеском	Резкий

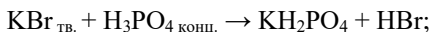
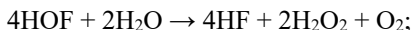
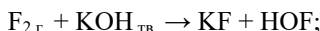
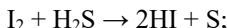
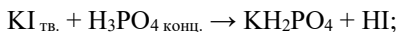
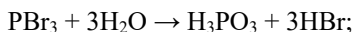
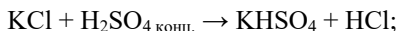
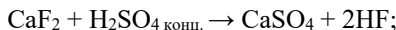
Химические свойства**Свойства простых веществ****Реакции с H_2O :**

Для брома и иода протекает дальнейшая реакция, для хлора при нагревании:

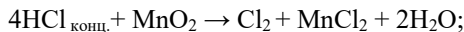
**Свойства соединений в степени окисления -1**

Соединения: кислоты HX и их соли, HOF .

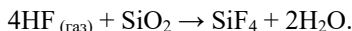
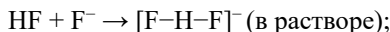
Получение:



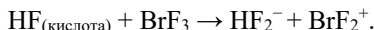
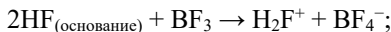
НХ могут быть восстановителями (кроме HF):



Особые свойства HF:



Реакции в жидком HF:

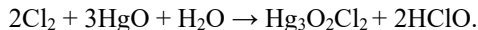
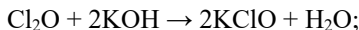
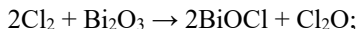
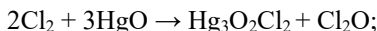


Виды галогенидов:

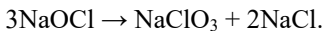
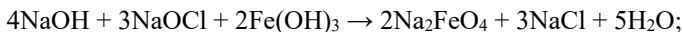
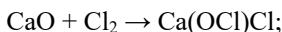
- 1) ионные (ЩМ, ЩЗМ, РЗЭ): NaCl , CsCl , CaF_2 , LaF_3 ;
- 2) ковалентные (с *d*-металлами в низших степенях окисления, *p*-металлами с низкой электроотрицательностью): FeCl_2 , BiCl_3 ;
- 3) молекулярные (с *d*-металлами в высоких степенях окисления, *p*-металлами с высокой электроотрицательностью): SnCl_4 , GaBr_3 , WCl_6 .

Свойства соединений в степени окисления +1

Оксиды и кислоты:



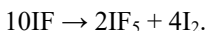
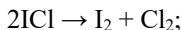
Соли HClO (хлорноватистой кислоты) являются сильными окислителями:



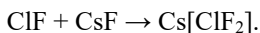
Интергалогениды:

Существует 6 интергалогенидов со степенями окисления галогенов +1 и -1: ClF , BrF , IF , BrCl , ICl , IBr .

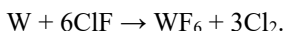
Получаются взаимодействием простых веществ при различных условиях:



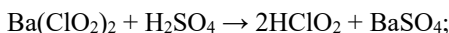
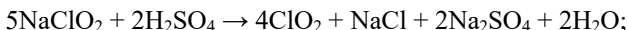
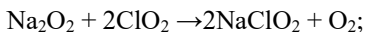
Образуют соли:



Выступают в качестве галогенизирующих агентов:



Свойства соединений в степени окисления +3 (неустойчивы)

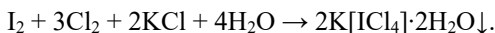
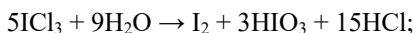


Интергалогениды:

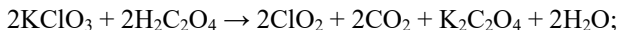
ClF_3 , BrF_3 , IF_3 , ICl_3 (I_2Cl_6).

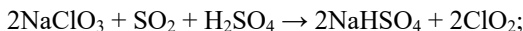


Так как степень окисления +3 неустойчива, то соединения гидролизуются с диспропорционированием:



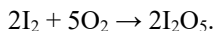
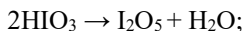
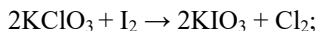
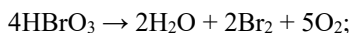
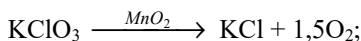
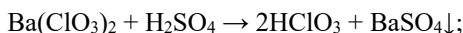
Свойства соединений в степени окисления +4



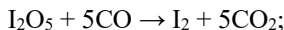


Свойства соединений в степени окисления +5

Оксиды и кислоты:

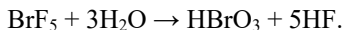


I_2O_5 является окислителем:



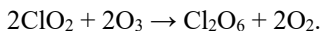
Интергалогениды:

CF_5 , BrF_5 , IF_5 .

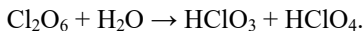


В остальных свойства схожи с остальными интергалогенидами.

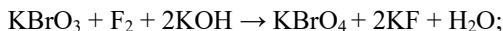
Свойства соединений в степени окисления +6

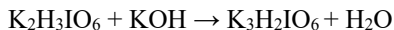


Cl_2O_6 – сильный окислитель, но легко диспропорционирует:



Получение и свойства соединений в степени окисления +7





(из-за высокого $\text{pK}_{\text{a}4}$ в растворах не могут существовать даже тетразамещённые соли).

Все кислоты в положительных степенях окисления являются окислителями, кроме разбавленной HClO_4 . Перидат также является хорошим лигандом для образования прочных комплексов.

Интергалогениды:

IF_7 .

18 группа

История открытия

Гелий. В 1868 г. французский астроном Жансен наблюдал в Индии полное солнечное затмение и спектроскопически исследовал хромосферу солнца. Он обнаружил в спектре солнца яркую желтую линию, обозначенную им D₃, которая не совпадала с желтой линией D натрия. Одновременно с ним эту же линию в спектре солнца увидел английский астроном Локьер, который понял, что она принадлежит неизвестному элементу. Локьер совместно с Франкландом, у которого он тогда работал, решил назвать новый элемент гелием (от греч. *гелиос* – «солнце»).

Затем новая желтая линия была обнаружена другими исследователями в спектрах «земных» продуктов. Американский химик Гиллебранд, исследуя урановые минералы, установил, что они при действии крепкой серной кислоты выделяют газы. Сам Гиллебранд считал, что это азот. Рамзай, обративший внимание на сообщение Гиллебранда, подверг спектроскопическому анализу газы, выделяемые при обработке кислотой минерала клевеита. Он обнаружил, что в газах содержатся азот, аргон, а также неизвестный газ, дающий яркую желтую линию. Не имея в своем распоряжении достаточно хорошего спектроскопа, Рамзай послал пробы нового газа Круксу и Локьеру, которые вскоре идентифицировали газ как гелий. В том же 1895 г. Рамзай выделил гелий из смеси газов; он оказался химически инертным, подобно аргону.

Неон. Этот элемент открыт Рамзаем и Траверсом в 1898 г., через несколько дней после открытия криптона. Ученые отобрали первые пузырьки газа, образующегося при испарении жидкого аргона, и установили, что спектр этого газа указывает на присутствие нового элемента. Неон (от греч. *неос* – «новый»).

Аргон. При измерении плотности азота, полученного из атмосферного воздуха и из нитрита аммония, Рэлей нашел, что в первом случае вес литра азота составляет 1,257 г, а во втором – 1,250 г. Объяснил эту разницу Рамзай, заподозривший присутствие в атмосферном азоте примесей более тяжелых газов. Рамзай обратил внимание на старый опыт Кавендиша (1784), который пытался, пропуская электрические искры через обогащенный кислородом воздух, превратить весь азот пробы в оксиды; опыт Кавендиша не удался полностью. Повторив его, Рамзай и Рэлей исследовали оставшийся пузырек газа и обнаружили в нем новый газ, оказавшийся химически инертным (1894). Название

этому газу было дано на собрании Британской ассоциации естествоиспытателей в Оксфорде, где Рэлей и Рамзай выступили с сообщением об его открытии; название, которое предложил председательствующий Мадан, произведено от греческой отрицательной приставки *a* и *эргон* – «дело», «деятельность». Вместе это должно было означать «ленивый», «недеятельный», «вялый».

Криптон. После того как Рамзай открыл аргон и гелий, перед ним возник вопрос о расположении новых элементов в периодической системе. Воспользовавшись методом Менделеева, он поместил новые газы в соседстве с другими элементами в порядке возрастания атомных весов. При этом ясно обнаружилось, что между гелием и аргоном остается пустая клетка. Ниже аргона, между бромом и рубидием, и еще ниже, между иодом и цезием, тоже имелись пустые места, и это позволило допустить, что инертные газы составляют особую группу периодической системы. В 1898 г. совместно со своим ассистентом Траверсом Рамзай спектроскопически обнаружил один из предсказанных газов в пробе аргона, а затем выделил его в более чистом виде путем испарения жидкого воздуха. Новый газ был назван криптоном от греч. «секретный», «скрытый».

Ксенон. Элемент открыт Рамзаем и Траверсом при фракционировании жидкого воздуха. Название ксенон происходит от греческого «чужой», «странный», «необычный», «неслыханный».

Радон. Изучая ионизацию воздуха радиоактивными веществами, супруги Кюри заметили, что различные тела, находящиеся вблизи радиоактивного источника, приобретают радиоактивные свойства, которые сохраняются некое время после удаления радиоактивного препарата. Мария Кюри-Склодовская назвала это явление индуцированной активностью. Другие исследователи и, прежде всего Резерфорд, пытались в 1899–1900 гг. объяснить это явление тем, что радиоактивное тело образует некоторое радиоактивное истечение, или эманацию (от лат. *emanare* – «истекать» и *emanatio* – «истечение»), пропитывающие окружающие тела. Однако, как оказалось, это явление свойственно не только препаратам радия, но и препаратам тория и актиния, хотя период индуцированной активности в последних случаях меньше, чем в случае радия. Обнаружилось также, что эманация способна вызывать фосфоресценцию некоторых веществ, например осадка сернистого цинка. Менделеев описал этот опыт, продемонстрированный ему супругами Кюри, весной 1902 г. Вскоре Резерфорду и Содди удалось доказать, что эманация – это газообразное вещество, которое подчиняется закону Бойля и при охлаждении переходит в жидкое состояние, а исследование ее химических свойств показало, что эманация представляет собой инертный газ с атомным весом 222. Позже, однако, было принято более

точное название радон (Radon) – производное от слова «радий». Эманации тория и актиния (изотопы радона) стали именовать тороном (Thoron) и актиноном (Actinon).

Физические свойства:

Инертные газы бесцветны и не имеют запаха. В небольшом количестве они присутствуют в воздухе и некоторых горных породах, а также в атмосферах некоторых планет-гигантов и планет земной группы.

	ρ (г/дм ³)	$t_{пл.}$ (K)	$t_{кип.}$ (K)
He	0,1786	0,95 (при давлении 25 бар)	4,4
Ne	0,9002	24,7	27,3
Ar	1,7818	83,6	87,4
Kr	3,708	115,8	121,5
Xe	5,851	161,7	166,6
Ra	9,97	202,2	211,5

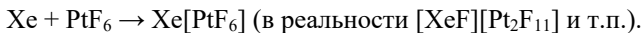
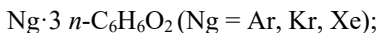
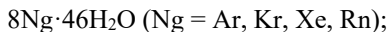
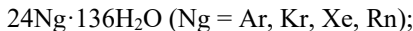
Методы получения

Благородные газы получают фракционной перегонкой жидкого воздуха.

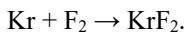
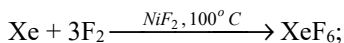
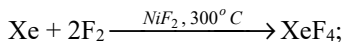
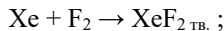
Химические свойства

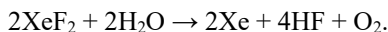
Свойства простых веществ

Образуют клатраты:

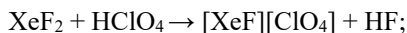
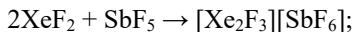
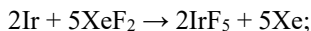
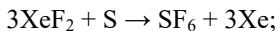


Криптон и ксенон взаимодействуют со фтором:

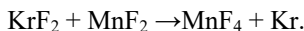
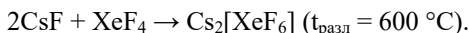
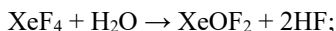
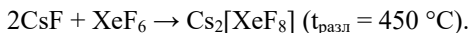
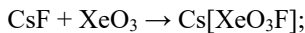
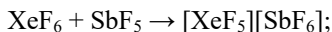
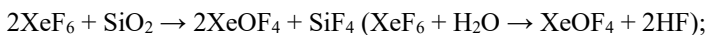
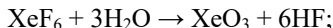
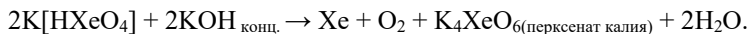
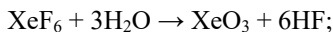
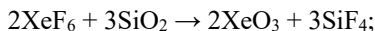


Свойства соединений в степени окисления +2

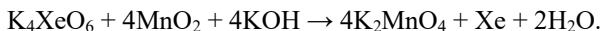
XeF_2 является фторирующим агентом, окислителем, может образовывать катионы.



KrF_2 проявляет похожие свойства:

**Свойства ксенона в степени окисления +4****Свойства ксенона в степени окисления +6****Оксид и кислота:****Свойства ксенона в степени окисления +8**

Перксенаты являются сильными окислителями:



3 группа

История открытия

Скандий. В 1871 г. Д.И. Менделеев на основании открытого им периодического закона предсказал существование нескольких элементов, в том числе аналога бора, названного им экабором. Менделеев предсказал не только сам элемент, но и все основные его свойства: атомный и удельный вес, химические свойства, формулы окисла и хлорида, свойства солей и т.д. Спустя восемь лет его предсказание полностью подтвердилось. Профессор аналитической химии в Упсале Нильсон занимался изучением минералов эвксенита и гадолинита, содержащих редкие земли. Его целью было выделить из минералов соединения редкоземельных элементов в чистом виде, определить их физико-химические константы и уточнить места элементов в периодической системе. Нильсон выделил из эвксенита и гадолинита 69 г эрбиевой земли с примесью других редких земель. Разделив эту пробу, он получил большое количество окиси иттербия и неизвестную землю, принятую им за окись редкоземельного элемента. Но более подробное исследование показало, что это какой-то новый элемент. Нильсон назвал его скандием в честь своего отчества Скандинавии. Металлический скандий получен в 1914 г., а в 1936 г. Фишер разработал метод его выделения путем электролиза из расплава хлоридов щелочных металлов.

Иттрий. Иттрий не принадлежит к группе редких земель, являясь элементом III группы периодической системы, но история его открытия и исследования тесно связана с открытием редкоземельных элементов. Впервые слово иттрий (Yttria) появилось в конце XVIII в. в результате исследований Гадолином черного минерала иттербита (гадолинита). Экеберг в 1797 г. очистил выделенную из гадолинита землю и назвал ее иттрия, а спустя 45 лет Мозандер разложил ее на иттрий, тербий и эрбий; все эти названия символизировали разделение исходного иттербита и произведены от трех слогов названия минерала – «итт», «терб» и «эрб». В дальнейшем все три земли Мозандера подвергались длительным исследованиям, причем не раз сообщалось о ложных открытиях элементов.

Лантан. В первый период исследования редких земель (конец XVIII – начало XIX в.) названия редких земель и содержащих их минералов были весьма запутанными. Так, минерал, найденный в окрестностях местечка Иттербю и названный иттербитом, после исследования его Гадолином был переименован в гадолинит. Экеберг, повторив исследование Гадолина и очистив выделенную из гадолинита

землю, дал ей название иттрия. Подобная же редкая земля была обнаружена Клапротом и независимо от него Берцелиусом и Гизингером в минерале церите. Клапрот назвал новую землю охроитовой землей, а Берцелиус – окисью церия. Таким образом, земли иттрия и церия не различались друг от друга до тех пор, пока Берцелиус совместно с Ганом не установил различие между ними, дав одной из них название иттрия, а другой церия. Обе земли подверглись в дальнейшем тщательным исследованиям многих ученых. Среди них следует отметить сотрудника Берцелиуса Мозандера, который в 1826 г. пришел к заключению, что в цериевой земле, помимо церия, содержится оксид и другого неизвестного элемента. Когда в его распоряжении оказалось большее количество церита, Мозандер сумел и выделить новую землю, содержащую элемент, свойства которого заметно отличались от свойств церия. Новый элемент был назван лантан (Lanthanum) от греч. «скрываться», «забываться».

Актиний. Актиний (англ. и франц. Actinium, нем. Aktinium) был открыт в остатках смоляной обманки сотрудником супругов Кюри Добьерном в 1899 г. Название этому радиоактивному элементу присвоено по аналогии с названием радия (radius – «луч»); слово актиний (излучающий) происходит от греческого «излучение», «свет». История дальнейшего изучения актиния такова: в 1901 г. Гизель, исследуя выделенную из смоляной обманки фракцию, содержащую редкоземельные элементы, обнаружил сильную радиоактивность раствора и выделил из него препарат неизвестного радиоактивного элемента, названного им эманием (Emanium). Название это тоже подчеркивало радиоактивные свойства элемента (от лат. emanare – «истекать», «вытекать»). В 1904 г. была установлена идентичность эмания с актинием, и для элемента оставили старое название.

Минералы

Скандий:

Тортвейтит — $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$;
стерреттит — $\text{Sc}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Иттрий:

Обручевит — $\text{YNb}_2\text{O}_6\text{OH}$;
бастнезит — $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$;
ксенотим — YPO_4 ;
гадолинит — $\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$.

Лантан:

Монацит — $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})[\text{PO}_4]$;
бастнезит — $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$.

Актиний:

Сопутствует урановым рудам.

Физические свойства

Все представляют собой серебристые металлы. Актиний проявляет радиоактивные свойства.

	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C
Sc	2,985	1541	2836
Y	4,472	1526	2930
La	6,162	920	3464
Ac	10	1227	3200±300

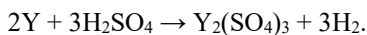
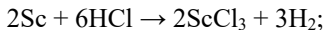
Методы получения

Данные элементы получают цепочками сложных пирометаллургических процессов.

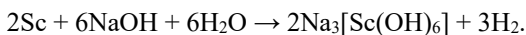
Химические свойства

Свойства простых веществ

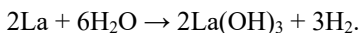
Реагируют с кислотами:



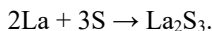
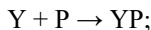
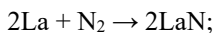
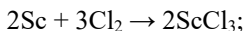
Sc реагирует со щелочами:



La и Ac реагируют с H₂O:

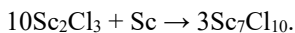
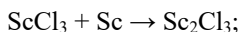


Реагируют с Hal₂, халькогенами, N₂, P, H₂ при нагревании:



Свойства соединений в низших степенях окисления

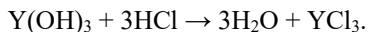
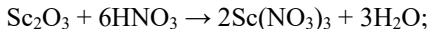
У Sc образуются кластерные галогениды:



Свойства соединений в степени окисления +3

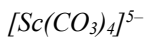
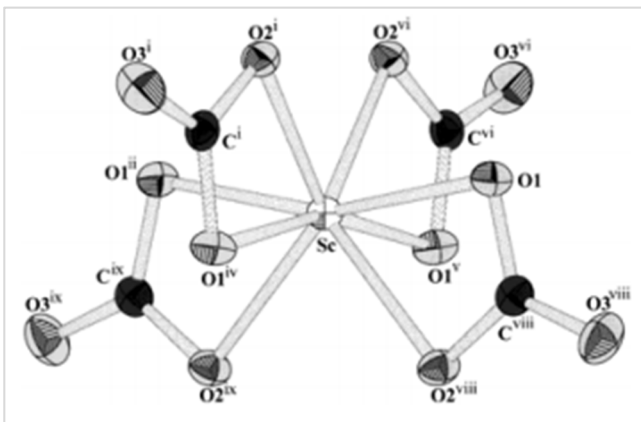
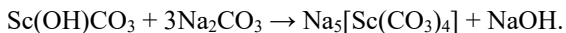
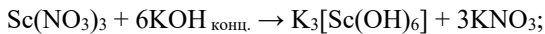
Оксиды и гидроксиды:

$\text{Sc}(\text{OH})_3$ амфотерен, далее в ряду $\text{Sc} < \text{Y} < \text{La} < \text{Ac}$ идет усиление основных свойств.



Все галогениды известны. Растворимы в воде хлориды, нитраты, сульфаты, перхлораты. Нерастворимы – фториды, фосфаты, карбонаты.

Особенности Sc:



Лантаноиды

История открытия

Церий. Открытие церия (англ. Cerium, франц. Cerium, нем. Cer) является начальным звеном длинной цепи исследований редкоземельных элементов цериевой группы. Цериевую землю открыли в 1803 г. одновременно и независимо друг от друга Клапрот в Германии и Берцелиус и Гизингер в Швеции. Задолго до этого открытия на медном и висмутовом руднике Бастнес в Швеции был найден тяжелый минерал. Его изучением занялся Кронштедт и, сочтя его трудно восстановимой железной рудой с примесью вольфрама (тунгстена), назвал тунгстеном (тяжелый камень из Бастнеса). Затем этот красноватый тунгстен исследовали Шееле и Элюайр и не нашли в нем вольфрама.

В 1803 г. Клапрот, получивший в свое распоряжение образец минерала, заподозрил присутствие в нем какого-то неизвестного простого тела. При действии на освобожденный от железа желтый раствор минерала аммиаком получался осадок, прокалив который, Клапрот получил коричневый порошок – окись новой земли. Он предложил назвать ее охроитом (ochroit) от греч. «желтовато-коричневый». В действительности же оксид церия имеет белый цвет, и лишь перекисное соединение обладает оранжево-коричневым цветом. Вероятно, Клапрот работал с загрязненной цериевой землей, и ее окраска объяснялась примесью других редких земель, в частности, празеодима.

Одновременно с Клапротом анализом минерала занимался Берцелиус, в то время молодой врач-гидропат, совладелец фабрики минеральных вод, основанной бароном Гизингером. Однако и тогда Берцелиус интересовался химией и совместно с Гизингером производил химические исследования. Оба они заинтересовались загадочным «тяжелым шпатом» и по внешнему виду приняли его за разновидность гадолинита, содержащего медь, висмут и сернистое соединение молибдена. Растворив минерал в кислоте и отделив кремнезем и железо, они получили белый осадок, который после прокаливании стал коричневым, хотя и не содержал железа. В результате тщательных операций им удалось получить оксид неизвестного металла в количестве 50 % веса минерала. Они решили назвать металл, содержащийся в этом оксиде, церием (Cerium) по имени малой планеты Цереры – первой из малых планет, открытой в 1801 г.; минерал, из которого была получена новая земля, был наименован церитом.

Клапрот через несколько лет (1807) оспаривал название «церий», указывая, что оно может привести к недоразумениям, так как почти одинаково с лат. *sega*, означающим «воск». Он предлагал назвать новый металл церерием (*Cererium*), а минерал цереритом. Многие химики приняли эти названия. Однако в своем учебнике химии Берцелиус указал, что такое изменение названия нецелесообразно, так как слово «церерий» трудное, неудобное для произношения. В середине прошлого столетия название «церий» стало общепринятым. Металлический церий был получен в чистом виде спустя 74 года (1875) после открытия элемента.

Празеодим и неодим. Открытие празеодима (англ. *Praseodymium*, франц. *Praseodyme*, нем. *Praseodym*) тесно связано с открытием неодима. В 1841 г. Мозандер разделил лантановую землю на две. Одна из них получила старое название «лантана», другая, близкий по свойствам близнец лантаны – «дидимия» (от греч. «близнец»). Несколько десятилетий предполагаемый элемент этой земли – дидимий – фигурировал в перечнях и таблицах элементов.

В 1879 г. Лекок де Буабодран выделил из дидимии новую землю самарию, а три года спустя Ауэр фон Вельсбах разделил оставшуюся дидимию еще на две земли. При этом он получил две группы соединений; в одну из них входили соли, окрашенные в зеленый цвет, и оксид бледно-зеленого цвета, в другую – соли, окрашенные в цвета от розового до фиолетово-красного, и оксид серо-синего цвета. Исходя из этого, Вельсбах сообщил об открытии им двух новых элементов. Дающий соли зеленого цвета он назвал празеодимом (празеодидимом) от греч. «светло-зеленый, как лук», и старого названия земли «дидимия». Таким образом, «празеодим» можно перевести как «светло-зеленый дидим». Элемент второй земли был назван неодимом.

Прометий. После открытия в 1907 г. иттербия и лютеция казалось, что серия редкоземельных элементов, размещенная в III группе периодической системы, уже полностью завершена и едва ли можно рассчитывать на ее пополнение. Между тем некоторые видные исследователи редких земель, в частности, Браунер, полагали, что в серии редких земель между неодимом и самарием должен существовать еще один элемент, так как разница в атомных весах этих двух элементов аномально высока. После того как Мозели установил порядковые номера элементов, еще очевидней стало отсутствие в группе редкоземельных элементов элемента №61, и в 20-х годах XX столетия начались интенсивные его поиски. Долгое время они были безрезультатными.

Первое сообщение об открытии элемента №61 сделали американцы Гаррис и Гопкинс в 1926 г. Путем фракционирования концентрированных земель неодима и самария и рентгенографического анализа выделенных фракций они обнаружили новый элемент, названный ими

иллинием (Illinium) в честь Иллинойского университета, где было сделано предполагаемое открытие. Авторы отметили, что элемент №61 радиоактивен и обладает коротким периодом полураспада, но их сообщение было опровергнуто.

В конце 1926 г. появилась еще одна версия. Сотрудники Флорентийского университета Ролла и Фернандес объявили, что еще в 1924 г. они послали в Академию деи Линчеи закрытый пакет, в котором имелось сообщение об открытии ими элемента №61. Они выделили элемент путем 3000-кратной кристаллизации дидимиевой земли, содержащей 70 % неодима и празеодима, и назвали флоренцием (Florentium). Появлялись и другие сообщения об открытии элемента 61, называвшегося иногда эканеодимом (Eka-Neodymium), но ни одно из них не подтверждалось.

Дальнейшие исследования привели к тому, что неуловимый элемент стали считать радиоактивным короткоживущим, в связи с чем нахождение его в природе маловероятно. В 1941 г. в университет штата Огайо, Лау, Пул, Курбатов и Квилл, бомбардируя в циклотроне образцы неодима и самария дейтонами, получили большое число радиоактивных изотопов, среди которых, как они думали, имелся и изотоп элемента №61. Сегрэ и Ву подтвердили это предположение, но и им не удалось химически идентифицировать искомый изотоп. Тем не менее, американские исследователи из Огайо предложили для элемента свое название циклоний (Cyclonium), так как он был получен с помощью циклотрона.

Финальной стадией этого длинного ряда работ по искусственному получению и выделению элемента №61 оказались исследования продуктов, получающихся в атомном котле. В 1947 г. Маринский, Гленденин и Кориэлл хроматографически разделили продукты деления урана в атомном котле и выделили два изотопа элемента №61; массовое число одного из них 147, период полураспада 2,7 года, второго – соответственно 149 и 47 часов.

По предложению супруги Кориэлла наименовали новый элемент прометеем (Prometheum) от имени мифического героя Прометея, похитившего у Зевса огонь и передавшего его людям. Этим названием авторы открытия хотели подчеркнуть не только метод получения элемента с использованием энергии ядерного деления, но и угрозу наказания зачинщикам войны. Как известно, Зевс наказал Прометея, приковав его к скале на растерзание орлу. В 1950 г. Международная комиссия по атомным весам дала элементу №61 название прометий, все старые названия – иллиний, флоренций, циклоний и прометей – были отвергнуты.

Самарий. Открытие самария – результат упорных химико-аналитических и спектральных исследований дидимиевой земли,

выделенной Мозандером из цериевой земли. Несколько десятилетий после того, как Мозандер выделил из лантаны землю дидимию, считалось, что существует элемент дидимий, хотя некоторые химики подозревали, что это – смесь нескольких элементов.

В середине XIX в. новым источником для получения дидимиевой земли стал минерал самарскит, открытый русским горным инженером В.М. Самарским в Ильменских горах; позднее самарскит был найден в Северной Америке в штате Северная Каролина. Многие химики занимались анализами самарскита. В 1878 г. Делафонтен, исследовавший образцы дидимы, выделенной из самарскита, обнаружил две новые голубые линии спектра. Он решил, что они принадлежат новому элементу, и дал ему многозначительное название деципий (лат. *decipere* – «одурачивать», «обманывать»).

Были и другие сообщения об обнаружении новых линий в спектре дидимы. Этот вопрос был решен в 1879 г., когда Лекок де Буабодран, пытаясь разделить дидимию, установил, что спектроскопический анализ одной из фракций дает две голубые линии с длиной волн 400 и 417 нм. Он пришел к выводу, что эти линии отличны от линий деципия Делафонтена, и предложил назвать новый элемент самарием (*Samarium*), подчеркивая этим, что он выделен из самарскита. Деципий же оказался смесью самария с другими элементами дидимии. Открытие Лекока де Буабодрана подтвердил в 1880 г. Мариньяк, которому при анализе самарскита удалось получить две фракции, содержащие новые элементы. Мариньяк обозначил фракции Y_{beta} и Y_{alfa} . Позднее, элемент, присутствующий во фракции Y_{alfa} , получил название гадолиний, фракция же Y_{beta} имела спектр, аналогичный спектру самария Лекока де Буабодрана. В 1900 г. Демарсэ, разработавший новый метод дробной кристаллизации, установил, что спутником самария является элемент европий.

Европий. Открытие европия связано с ранними спектроскопическими работами Крукса и Лекока де Буабодрана. В 1886 г. Крукс, исследуя спектр флуоресценции минерала самарскита, обнаружил полосу в области длины волн 609 нм. Эту же полосу он наблюдал при анализе смеси иттербиевой и самариевой земель. Крукс не дал названия подозревавшемуся элементу и временно обозначил его индексом Я.

В 1892 г. Лекок де Буабодран получил от Клеве 3 г очищенной самариевой земли и произвел ее дробную кристаллизацию. Спектроскопировав полученные фракции, он обнаружил ряд новых линий и обозначил предполагаемый новый элемент индексами Z (эпсилон), и Z (дзетта). Четыре года спустя Демарсэ в результате длительной кропотливой работы по выделению из самариевой земли искомого элемента отчетливо увидел спектроскопическую полосу неизвестной земли; он дал ей индекс «Е». Позднее было доказано, что Z (эпсилон), и Z (дзетта) Лекока де Буабодрана,

«Е» Демарсэ и аномальные полосы спектра, наблюдавшиеся Круксом, относятся к одному и тому же элементу, названному Демарсэ в 1901 г. европием (Europium) в честь континента Европы.

Гадолиний. В 1794 г. профессор химии и минералогии в университете Або (Финляндия) Гадолин, исследуя минерал, найденный близ местечка Иттербю в трех милях от Стокгольма, открыл в нем неизвестную землю (оксид). Несколько лет спустя Экеберг повторно исследовал эту землю и, установив наличие в ней бериллия, назвал ее иттриевой (Yttria). Мазандер показал, что иттриевая земля состоит из двух земель, которые он назвал тербиевой (Terbia) и эрбиевой (Erbia). Далее Мариньяк в тербиевой земле, выделенной из минерала самарскита, обнаружил еще одну землю – самариевую (Samaria). В 1879 г. эту же землю выделил из дидимия и новой земли, обозначенной им индексом «alfa», Лекок де Буабодран и с согласия Мариньяка назвал последнюю гадолиниевой землей в честь Гадолина – первого исследователя минерала иттербита. Элемент, содержащийся в гадолиниевой земле (Gadolinia), обрел название гадолиний (Gadolinium); в чистом виде он получен в 1896 г.

Тербий. История открытия этого элемента довольно запутана. Она начинается с черного минерала, найденного в 1788 г. близ деревни Иттербю в Швеции и получившего название гадолинит. В 1797 г. Экеберг, вновь после Гадолина исследовавший гадолинит, выделил из него редкие земли, принятые им за одну, получившую название иттрия. 45 лет спустя, в 1843 г., Мозандер разложил иттриевую землю на три особые земли – иттрию, тербию и эрбию; все эти слова произведены от названия деревни Иттербю путем деления его на слоги, что символизировало разделение минерала на три части. Тербиевая земля, т. е. оксид тербия, представляла собой самое слабое основание среди трех земель; ее соли оказались окрашенными в розовый цвет.

В 1860 г. шведский химик Берлин, Работавший с иттриевой землей Экеберга, спутал тербию и эрбию: розовые соли он приписал эрбиевой земле, а тербию Мозандера называл эрбией. Это поставило под сомнение результаты разложения иттрии Мозандером. Дело осложнилось еще и тем, что авторитетные химики частично подтвердили выводы Берлина. Например, Бунзен нашел в иттриевой земле Экеберга лишь иттрий и эрбий Берлина с розовыми солями; Клеве пришел к тому же результату. Таким образом, существование тербиевой земли стало сомнительным.

Дальнейшие исследования иттриевой земли оказались связанными с множеством ошибочных выводов. Так, Смит в 70-х годах выделил из иттрии землю, будто бы содержащую новый элемент, который он назвал мозандрием. Позже Лекок де Буабодран нашел в мозандрии

тербий, гадолиний и самарий. Мариньяк, повторивший его исследования, пришел к выводу, что мозандрий является оксидом тербия. Делафонтен, правильно отстаивавший существование особой тербиевой земли, в свою очередь открыл в ней два несуществующих элемента: филиппий (между тербием и иттрием) и деципий. Но ошибка Делафонтена сыграла и положительную роль. Продолжив его исследования, Мариньяк с помощью спектрального анализа выделил из тербиевой земли гадолиний. Все эти земли, однако, были нечистыми, и исследования их приводили к противоречивым результатам. Так, в 1886 г. Лекок де Буабодран, исследуя спектры флюоресценции редких земель, пришел к выводу, что существует не один тербий, а целая группа тербинов; эти тербины затем оказались смесями редкоземельных элементов.

Вся эта путаница хорошо иллюстрируется определением атомного веса тербия. Для него в период с 1864 по 1905 г. получено девять значений – от 113 до 163,1. Окончательную ясность в вопрос о существовании тербия внесли работы Урбэна, доказавшего в 1906 г., что именно к этому элементу относятся розовая окраска солей (работы Мозандера), спектр поглощения, установленный Лекоком де Буабодраном, мнимые элементы ионий, инкогниций и «Г», найденные Демарсе по ультрафиолетовой фосфоресценции и искровому спектру (1900). Точное определение атомного веса тербия (159,2) тоже сделано Урбэном.

Диспрозий. В 1843 г. швед Мозандер показал, что иттриевая земля представляет собой комплекс целого ряда земель. Во второй половине XIX в. из иттрия было выделено 11 редких земель; последняя из них открыта в 1886 г. Лекоком де Буабодраном при спектроскопическом анализе гольмии, или гольмиевой земли. Новая земля названа диспрозия, а содержащийся в ней элемент – диспрозием (*Dysprosium*). Это название французский ученый произвел от греч. «труднодоступный» из-за тех трудностей, которые он преодолел при выделении новой земли. В 1906 г. Урбэн получил диспрозий в чистом виде.

Гольмий. Элемент открыт в 1878–1879 гг. швейцарским химиком Сорэ, который, исследуя старую эрбиевую землю (эрбию), обнаружил раздвоение спектральных линий. Сорэ обозначил новый элемент индексом X. Вскоре (1879) шведский химик Клеве выделил из «прежней эрбиевой земли» некоторое количество солей элемента, окрашенных в оранжевый цвет; они оказались солями элемента X. Несмотря на то, что Клеве не смог охарактеризовать новый элемент более подробно, чем это сделал Сорэ, он предложил назвать новую землю гольмией (*holmia*), а элемент – гольмием (*Holmium*) в честь столицы Швеции Стокгольма, носившего в старину латинское название Гольмия (*Holmia*); около

Стокгольма были найдены редкоземельные минералы, которые исследовал Клеве.

Эрбий. Эрбий найден впервые в черном минерале, извлеченном из каменоломни близ Иттербю. История его открытия уже излагалась. Здесь мы напомним лишь то, что название «эрбия» появилось впервые в 1743 г., когда Мозандеру удалось разложить иттриевую землю на три земли – иттрию, тербию и эрбию. Затем прошло 36 лет, прежде чем из эрбиевой земли удалось выделить индивидуальный оксид нового элемента эрбия. Это слово произведено от названия деревни Иттербю, разделенного на слоги.

Тулий. Открытие тулия (тулиевой земли), как и многих других элементов, относится ко времени, когда арсенал средств исследования редких земель обогатился методом спектрального анализа. Предыстория открытия тулия такова. В конце XVIII в. Экеберг выделил из гадолинита землю иттрию, которая считалась чистым оксидом иттрия до тех пор, пока Мозандер не разделил ее на три земли – иттрию, тербию и эрбию. В 1878 г. Мариньяк выделил из тербиевой земли Мозандера две земли, названные эрбией и иттербией.

На этом исследование смеси земель не остановилось. Уже в следующем году Клеве разделил эрбию Мариньяка на три земли – эрбию, гольмию (оказавшуюся смесью) и тулию. Он попросил у Нильсона (открывшего скандий) остаток от экстракции скандия и иттербия, полагая, что этот препарат представляет собой сравнительно чистый раствор солей эрбия. Однако после сотни раз повторяемых операций осаждения и растворения препарата в эрбии все еще содержалась какая-то примесь: атомный вес эрбия в различных фракциях был неодинаковым. Клеве обратился к профессору физики Упсальского университета Талену с просьбой исследовать спектры поглощения этих фракций и сравнить их со спектрами образцов эрбия, иттербия и иттрия. Тален обнаружил в эрбиевой фракции линии, принадлежащие эрбию и гольмию; третий спектр указывал на присутствие нового элемента. Так был открыт тулий, названный Клеве в честь древнего (времен римской империи) названия Скандинавии – Туле (Thule).

Затем Клеве переработал 11 кг гадолинита, выделил оксид тулия и исследовал его соли, окрашенные в бледно-зеленый цвет. Чистый оксид тулия получена, однако, лишь в 1911 г. Насколько трудно было определить тулий и тем более химически выделить его чистый оксид, свидетельствуют, например, такие факты. Мастер спектроскопического исследования Лекок де Буабодран полагал, что существуют два тулия, а крупнейший исследователь редких земель Ауэр фон Вельсбах заявил о том, что он установил наличие даже трех тулиев.

Иттербий. Открытию иттербия предшествовало более чем столетнее исследование минералов, содержащих редкоземельные элементы, в частности гадолинита. В 1787 г. любитель-минералог Аррениус нашел около местечка Иттербюи близ Стокгольма черный камень, названный им иттербитом. В 1794 г. Гадолин подверг минерал химическому анализу и обнаружил наличие в нем новых земель (окислов неизвестных металлов); после этого минерал получил название гадолинит. Тремя годами позже Экеберг продолжил исследование гадолинита и установил, что в нем содержится бериллиевая земля и еще одна неизвестная, которую он назвал иттрия. Более детальному анализу эта земля была подвергнута лишь 50 лет спустя (1843) Мозандером, выделившим из нее еще две новые земли – эрбию и тербию. Результаты, полученные Мозандером, оспаривались несколько десятилетий.

Лишь с помощью спектрального анализа удалось выяснить, что эрбия и тербия Мозандера представляют собой смесь нескольких земель. В 1878 г. Мариньяк выделил, наконец, из гадолинита индивидуальную землю, которую спектроскопически подтвердил Лекок де Буабодран. Ее назвали иттербия, а соответствующий элемент иттербием. Однако уже год спустя (1879) Нильсон разделил иттербию Мариньяка на две земли – иттербию и скандию, а затем оказалось, что и иттербия Нильсона тоже состоит из двух земель. Разделить их удалось Ауэру фон Вельсбаху в 1907 г., содержащиеся в землях элементы он назвал альдебаранием (Aldebaranium) и кассиопеем (Cassiopeium). Наконец, в этом же году Урбэн разделил иттербию Нильсона на две земли с элементами неoitтербий и лютеций. Неоиттербий был включен в список элементов под названием иттербий. Таким образом, начиная с исследований Мариньяка, именем иттербия ошибочно называли сложные смеси земель, содержащих этот элемент.

Лютеций. Открытие лютеция (англ. Lutecium, франц. Lutecium, нем. Lutetium) связано с исследованием земли иттербии. История открытия сложна и длительна. Мозандер выделил из иттриевой земли эрбиевую землю (эрбию), а спустя 25 лет, в 1878 г., Мариньяк показал, что в гадолините наряду с эрбией существует еще одна земля, названная им иттербией. В следующем году Нильсон выделил из иттербии землю скандию, содержащую элемент скандий. Затем исследованиями иттербии не занимались до 1905 г., когда Урбэн, а немного спустя Ауэр фон Вельсбах сообщили, что в иттербии Мариньяка есть еще две новые земли, одна из которых содержит элемент лютеций (Lutetium), а другая – элемент неoitтербий (Neoytterbium). Ауэр фон Вельсбах назвал эти же элементы соответственно кассиопеем (Cassiopeium) и альдебаранием (Aldebaranium). Ряд лет в химической литературе употреблялись и те, и другие азвания. В 1914 г. Международная комиссия по атомным

весам вынесла решение принять для элемента №71 название лютеций, а для элемента №70 – иттербий.

Минералы

Основными минералами лантанидов являются баснезит, гадолинит, алланит и монацит. В этих минералах можно найти любой металл из ряда лантанидов, кроме прометия, так как последний смеем слишком короткий период полураспада.

Физические свойства

Все простые вещества этих элементов представляют собой металлы от серебристо-серого до серебристо-белого цветов. Прометий проявляет радиоактивные свойства.

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
ρ , г/см ³	6,77	6,77	7,01	7,26	7,52	5,264	7,9
$t_{пл.}$, °C	795	935	1024	1042	1072	826	1312
$t_{кип.}$, °C	3443	3130	3074	3000	1900	1529	3000
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ρ , г/см ³	8,23	8,54	8,79	9,066	9,32	6,9	9,841
$t_{пл.}$, °C	1356	1407	1461	1529	1545	824	1652
$t_{кип.}$, °C	3123	2562	2600	2868	1950	1196	3402

Окраска пламени соединениями элементов

Европий – красный	Гадолиний – карминово-красный
Самарий – розовый	Тербий – желтовато-белый (в пламени эл. дуги)
Иттербий – зеленый (в пламени эл. дуги)	Лютеций – голубовато-зелёный (в пламени эл. дуги)

Методы получения

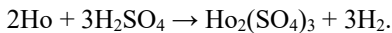
Сначала из минералов: монацита ($\text{Ce, La, Nd, Y, ThPO}_4$, бастнезита ($\text{Ce, La(CO}_3\text{)F}$ или же алланита ($\text{Ca, Ce, La, Y)}_2(\text{Al, Fe)}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$, выделяется соединение нужного нам лантанида. Затем металл восстанавливают с помощью пирометаллургических процессов, происходящих при особых условиях.

Химические свойства

Свойства простых веществ

Инертность увеличивается в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$.

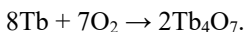
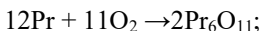
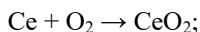
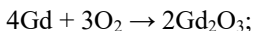
Растворение в кислотах:



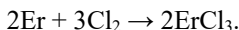
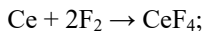
Окисляются водой:



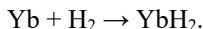
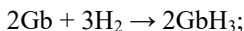
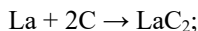
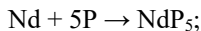
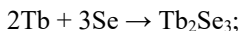
Реагируют с O_2 при нагревании:



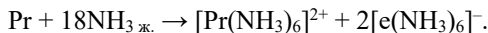
С Hal_2 :



С халькогенами, C, B, P, H_2 :

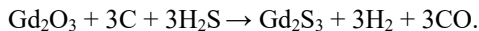
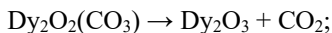
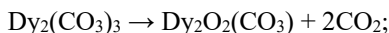
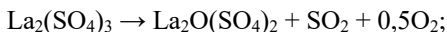


С NH_3 :

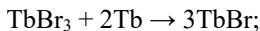


Свойства соединений в степени окисления +3

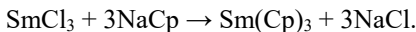
Существуют оксиды и гидроксиды лантанидов (III). Сила оснований уменьшается в ряду $\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Lu}(\text{OH})_3$.



В низших степенях окисления образуют комплексные галогениды:



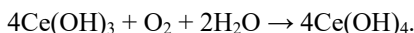
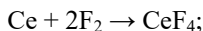
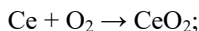
Образуют «сэндвичевые» соединения:



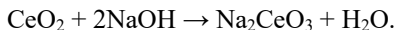
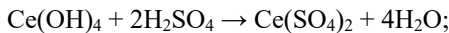
Комплексы зависят от $4f^n$ -конфигурации, стабильны хелатные комплексы, КЧ уменьшается в ряду $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$.

Особенности Ce(IV)

Получение:



$\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) – амфотерный гидроксид.



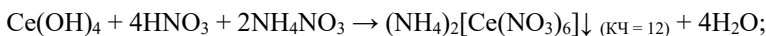
Образуются пероксиды:



Соли Ce(IV) гидролизуются:

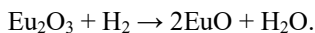
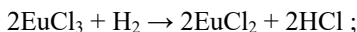
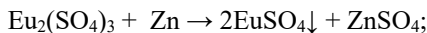


Ce(IV) – сильный окислитель.

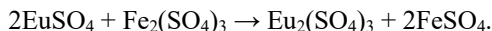


Особенности Eu(II)

Получение:



Eu(II) проявляет основные свойства и является и является восстановителем:



АКТИНОИДЫ

История открытия

Торий. Торий получил название за 15 лет до того, как был открыт. В 1815 г. Берцелиус, анализируя один редкий минерал из округа Фалун в Швеции, пришел к заключению, что в нем содержится новый металл, который Берцелиус поспешил назвать торием. И хотя это заключение было совершенно ошибочным, в те времена мало кто мог оспаривать результаты анализа, сделанного столь авторитетным ученым. Ошибку обнаружил 10 лет спустя сам Берцелиус. То, что он принял за оксид нового металла, было основным фосфатом иттрия.

Однако название «торий» оказалось весьма живучим. В 1828 г. Берцелиус получил из Норвегии образец минерала, найденного в сиенитах на острове Левен. Черный тяжелый мягкий минерал (он легко резался ножом) был похож на гадолинит, и в нем можно было подозревать присутствие тантала. По просьбе норвежских ученых отца и сына Эсмарков Берцелиус сделал анализ минерала и обнаружил, что он состоит из кремнезема и оксида неизвестного металла, который вновь получил название торий (Thorium) от имени древнескандинавского божества Тора. Эсмарки предложили назвать новый минерал в честь Берцелиуса берцелитом, но сам Берцелиус дал ему общепринятое название торит (силикат тория). Попытки Берцелиуса выделить торий в металлическом виде не увенчались успехом. Это сделал Нильсон в 1882 г.

Долгое время торий не привлекал к себе особого внимания химиков, и лишь после открытия радиоактивности началась новая страница истории тория. После 1898 г., когда Кюри-Склодовская и Шмидт (Мюнстер) обнаружили независимо друг от друга радиоактивность тория, начались многочисленные исследования, приведшие к открытию ряда продуктов радиоактивного распада тория. В 1902 г. Резерфорд и Содди выделили из раствора ториевой соли продукт, названный ими торием-Х; в 1905 г. Ган, работавший у Рамзая, открыл радиоторий в минерале торините из Цейлона; в 1907 г. он же открыл один из продуктов распада тория – мезоторий (мезоторий-I и мезоторий-II); позже были открыты и другие члены ториевого ряда.

Протактиний. В результате расширения исследований радиоактивных превращений урана становилось все очевиднее, что актиний является продуктом одного из таких превращений. В частности, это подтверждалось постоянством отношения актиний / уран в урановых минералах.

Однако установить последовательность превращений и найти звенья цепи образования актиния удалось не сразу. Содди, Руссель и Фаянс независимо друг от друга предсказали существование радиоактивного элемента – члена уранового ряда, который как аналог тантала (экатантал) должен занять пустующую клетку ниже ванадия. И действительно, в 1917 г. Мейтнер, а год спустя Содди, Крэнстон и Флэкк открыли элемент № 91, который оказался первым в ряду актиния, образуя актиний в результате альфа-излучения. Элемент наименовали протактинием от греч. «первый», «исходный», «начальный» и «актиний». Название это фиксирует тот факт, что протактиний является исходным элементом в ряду образования актиния. В 1927 г. Гроссе впервые выделил несколько миллиграмм чистого оксида протактиния Pa_2O_5 .

Уран. В Богемии (Чехословакия) с давних пор производилась добыча полиметаллических руд. Среди руд и минералов горняки часто обнаруживали черный тяжелый минерал, так называемую смоляную обманку (*Pechblende*). В XVIII в. полагали, что этот минерал содержит цинк и железо, однако точных данных о его составе не было.

Первым исследованием смоляной обманки занялся в 1789 г. немецкий химик-аналитик Клапрот. Он начал со сплавления минерала с едким кали в серебряном тигле; этот способ Клапрот разработал незадолго до этого, чтобы переводить в раствор силикаты и другие нерастворимые вещества. Однако продукт сплавления минерала растворялся не полностью. Отсюда Клапрот пришел к выводу, что в минерале нет ни молибдена, ни вольфрама, есть какая-то неизвестная субстанция, содержащая новый металл. Клапрот попробовал растворить минерал в азотной кислоте и царской водке. В остатке от растворения он обнаружил кремниевую кислоту и немного серы, а из раствора через некоторое время выпали красивые светлые зеленовато-желтые кристаллы в виде шестигранных пластинок. Под действием желтой кровяной соли из раствора этих кристаллов выпадал коричнево-красный осадок, легко отличимый от подобных осадков меди и молибдена. Клапроту пришлось много потрудиться, прежде чем ему удалось выделить чистый металл. Он восстанавливал оксид бурой, углем и льняным маслом, но во всех случаях при нагревании смеси образовывался черный порошок. Только в результате вторичной обработки этого порошка (нагревание в смеси с бурой и углем) получилась спекшаяся масса с вкрапленными в нее маленькими зернами металла.

Клапрот назвал новый металл ураном (*Uranium*) в ознаменование того, что исследование этого металла почти совпало по времени с открытием планеты Уран (1781). Слово «уран» происходит от греч. «небо» и, таким образом, может означать «небесный металл». Смоляную обманку Клапрот переименовал в урановую смолку.

Чистый металлический уран получил впервые Пелиго в 1840 г. Долгое время химики располагали солями урана в очень небольших количествах; их использовали для получения красок и в фотографии. Исследования урана хотя и велись, но мало что прибавляли к тому, что установил Клапрот. Атомный вес урана принимали равным 120 до тех пор, пока Менделеев предложил удвоить эту величину.

После 1896 г., когда Беккерель открыл явление радиоактивности, уран вызвал глубочайший интерес и химиков и физиков. Беккерель обнаружил, что двойная соль калийуранилсульфат оказывает действие на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу, т. е. испускает какие-то лучи. Супруги Кюри, а затем и другие ученые продолжили исследования Беккереля, в результате чего были открыты радиоактивные элементы (радий, полоний и актиний) и множество радиоактивных изотопов тяжелых элементов. В 1900 г. Крукс открыл первый изотоп урана – уран-Х, затем были открыты другие изотопы, названные уран-I и уран-II. В 1913 г. Фаянс и Геринг показали, что в результате бета-распада уран-Х₁ превращается в новый элемент, названный ими бреем; позже его стали именовать ураном-Х₂. К нашему времени открыты все члены ураново-радиевого ряда радиоактивного распада.

Нептуний. Открытый в 1940 г. нептуний был первым искусственно полученным трансурановым элементом. В 30-х годах велись интенсивные исследования искусственных радиоактивных веществ, в частности, продуктов бомбардировки нейтронами урана. Химический анализ этих продуктов приводил к выводу о существовании элементов тяжелее урана. В 1939 г. Мак-Миллан в продуктах облучения урана нейтронами открыл радиоактивный изотоп с периодом полураспада 2,3 суток. Затем изотоп исследовал Сегрэ, который установил, что его свойства подобны свойствам редкоземельных элементов. В мае 1940 г. Мак-Миллан и Абельсон изучили реакцию образования изотопа: уран-238 путем захвата нейтрона превращается в уран-239 (период полураспада 23 мин.), который в свою очередь превращается в нептуний-239. Название «нептуний» дано новому элементу потому, что он следует за ураном в соответствии с расположением планет в Солнечной системе. В 1942 г. был открыт другой изотоп – нептуний-237 (Сиборг и Валь), распадающийся с альфа-излучением (период полураспада 2,25 млн. лет). Символ Np предложен в 1948 г.

Плутоний. Плутоний был открыт в конце 1940 г. в Калифорнийском университете. Его синтезировали Мак-Миллан, Кеннеди и Валь, бомбардируя оксид урана U₃O₈ сильно ускоренными в циклотроне ядрами дейтерия (дейтронами). Позднее было установлено, что при этой ядерной реакции сначала получается короткоживущий изотоп

нептуний-238, а из него уже плутоний-238 с периодом полураспада около 50 лет. Годом позже Кеннеди, Сиборг, Сегрэ и Валь синтезировали более важный изотоп – плутоний-239 – посредством облучения урана сильно ускоренными в циклотроне нейтронами. Плутоний-239 образуется при распаде нептуния-239; он испускает альфа-лучи и имеет период полураспада 24000 лет. Чистое соединение плутония впервые получено в 1942 г. Затем стало известно, что существует природный плутоний, обнаруженный в урановых рудах, в частности в рудах, залегающих в Конго.

Название элемента было предложено в 1948 г.. Мак-Миллан назвал первый трансурановый элемент нептунием в связи с тем, что планета Нептун – первая за Ураном. По аналогии элемент № 94 решили назвать плутонием, так как планета Плутон является второй за Ураном. Плутон, открытый в 1930 г., получил свое название от имени бога Плутона – властителя подземного царства по греческой мифологии.

Америций. Этот элемент получен искусственно путем облучения плутония нейтронами в конце 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом, Джеймсом и Морганом. С открытием америция стало очевидно, что тяжелые трансурановые элементы образуют семейство, подобное семейству редкоземельных элементов – лантаноидов. При этом от элемента к элементу постепенно заполняется электронная 5f-оболочка, точно так же, как у лантаноидов заполняется 4f-оболочка. Америций содержит шесть 5f-электронов, и в этом отношении он подобен европию, содержащему шесть 4f-электронов. На этом основании и было предложено название америций в честь Америки, так же как европий был назван в честь Европы.

Кюрий. Кюрий, принадлежащий к группе актиноидов, был открыт (синтезирован) в 1944 г. в Металлургической лаборатории Чикагского университета Сиборгом и др. путем бомбардировки плутония ионами гелия. Через три года было получено чистое химическое соединение – гидроксид кюрия. Название новому элементу дано в честь супругов Кюри по аналогии с названием редкоземельного элемента гадолиния, имеющего похожее строение электронных оболочек. В символе Cm начальная буква обозначает фамилию Кюри, а вторая – имя Марии Кюри-Склодовской.

Берклий. Открыт в декабре 1949 г. Томпсоном, Гиорсо и Сиборгом в Калифорнийском университете в Беркли. При облучении ^{241}Am альфа-частицами они получили изотоп берклия ^{243}Bk . Поскольку Bk обладает структурным сходством с тербием, получившим свое название от имени г. Иттербю в Швеции, американские ученые назвали свой элемент по имени г. Беркли.

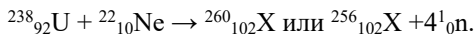
Калифорний. Этот трансурановый элемент впервые был получен в феврале 1950 г. бомбардировкой микрограммовых количеств кюрия альфа-частицами. Честь его открытия принадлежит Томпсону, Стриту, Гиорсо и Сиборгу. Элемент, идентифицированный на ничтожном количестве исследуемого материала (около 5000 атомов), назван по имени штата Калифорния, в университете которого он был открыт. Кроме того, во внимание принято соответствие между свойствами калифорния и редкоземельного элемента диспрозия. Авторы открытия сообщили, что «диспрозий назван на основе греческого слова, означающего труднодоступный; открытие другого (соответствующего) элемента столетие спустя оказалось также труднодоступным в Калифорнии».

Эйнштейний и фермий. Эти трансурановые элементы открыты в 1953 г. почти неожиданно. В ноябре 1952 г. на одном из островов Тихого океана США произвели термоядерный взрыв большой силы (операция «Майк»). Часть продуктов этого взрыва была уловлена бумажными фильтрами, установленными на пролетавших сквозь облако взрыва беспилотных самолетах, а другая часть выпала в осадок неподалеку от места взрыва. Те и другие продукты подвергли анализу в ряде лабораторий США. В осадке были обнаружены атомы урана весьма высокого атомного веса, так как уран во время взрыва мгновенно захватывает до 17 нейтронов. В продуктах термоядерного взрыва были найдены также тяжелые изотопы плутония ^{244}Pu и ^{246}Pu , которые образовались или при захвате ураном-238 6–8 нейтронов, или при распаде сверхтяжелых атомов урана. Сотрудники лаборатории в Беркли (Сиборг, Гиорсо, Томпсон, Хиггинс) предположили, что при взрыве могли образоваться и элементы с атомными номерами более 98, и действительно, при разделении продуктов взрыва в ионнообменнике обнаружили следы нового тяжелого элемента. Но чтобы подтвердить этот факт и иметь возможность идентифицировать новый элемент, материала оказалось недостаточно.

Тогда на месте взрыва были собраны в больших количествах отложения кораллов и доставлены в лабораторию. Извлечения из этой «дорогой грязи» исследовали в лабораториях Беркли, Лос-Аламоса и Аргонны и нашли в них изотопы двух новых элементов – № 99 (эйнштейний) и № 100 (фермий). Элементу с номером 99 было присвоено название «эйнштейний» в честь крупнейшего математика и физика XX в. Альберта Эйнштейна. Название «фермий» (Fermium) придумано группой ученых, принимавших участие в исследованиях; оно дано в честь Ферми – знаменитого итальянского физика, лауреата Нобелевской премии, считающегося «отцом атомного века».

Менделевий. Менделевий получен искусственно в 1955 г. Сибгором с группой сотрудников при бомбардировке эйнштейния-253 ядрами гелия. Сначала было синтезировано всего несколько атомов (к 1958 г. их число достигло 100), которые идентифицировали как атомы нового элемента. При радиоактивном распаде менделевия с выделением электронов образуется фермий-256; последний распадается спонтанно с расщеплением ядра. Период полураспада Md равен 30 мин. Сиборг и его сотрудники предложили назвать новый элемент менделевием «в знак признания пионерской роли великого русского химика Дмитрия Менделеева, который первым использовал периодическую систему элементов для предсказания химических свойств еще не открытых элементов – принцип, который послужил ключом для открытия последних семи трансурановых элементов».

Нобелий. В 1957 г. из Нобелевского физического института в Стокгольме поступило сообщение о том, что группе исследователей в результате бомбардировки ядер кюрия-244 сильно ускоренными ионами углерода-13 удалось получить новый трансурановый элемент № 102. Элемент, испускающий альфа-лучи, имеет период полураспада 10–12 минут; массовое число 253. Было предложено назвать элемент нобелием в честь института, в котором велось исследование. Однако убедительно подтвердить свое открытие шведские ученые не смогли. Не удалось сделать это и американским ученым Гиорсо и Сиборгу, сообщившим, что при бомбардировке ядер кюрия-246 ионами углерода (^{12}C и ^{13}C) они получили изотоп элемента № 102 с массовым числом 254 и периодом полураспада около 3 секунд. Они не смогли его идентифицировать химическим путем. Наиболее убедительные исследования сделаны в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне под руководством Г.Н. Флерова. Здесь был избран другой путь синтеза элемента № 102, временно обозначенного индексом «X» – бомбардировка ядер урана-238 ионами неона.



Лоуренсий. В 1961 г. сотрудники Калифорнийского университета (Гиорсо и др.), бомбардируя калифорний быстрыми ионами бора, установили, что при этом образуется новый трансурановый элемент, принадлежащий к семейству актиноидов. Элемент наименовали лоуренсием в честь американского физика Лоуренса – одного из создателей первых ускорителей и циклотронов для получения частиц высокой энергии.

Минералы

Торий:

Торит – ThSiO_4 .

Уран:

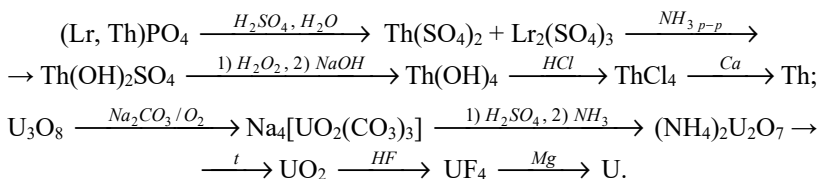
Карнотит – $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$;
 настуран – UO_2 до U_3O_8 ;
 торбернит – $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot nH_2O$;
 коффинит – $U(SiO_4)(OH)_4$.

Физические свойства

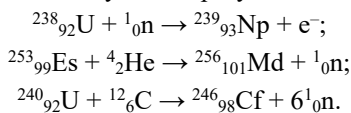
Все полученные в достаточных количествах актиноиды представляют собой типичные металлы от серебристо-серого до серебристо-белого цветов.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
ρ , г/см ³	11,7	15,37	19,1	19,38	19,816	12	13,51
$t_{пл.}$, °C	1750	1568	1132,2	639±3	639,4	1176	1340
$t_{кип.}$, °C	4788	4027	4131	4174	3228	2607	3110
	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
ρ , г/см ³	13,25	15,1	8,84	Для данных элементов значения исследуемых величин экспериментально не подтверждены			
$t_{пл.}$, °C	986	900	860				
$t_{кип.}$, °C	2627	1470	996				

Методы получения



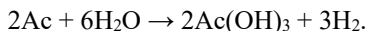
Остальные элементы получают в результате ядерного синтеза:



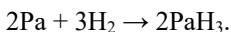
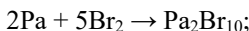
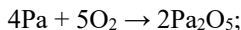
Химические свойства

Свойства простых веществ

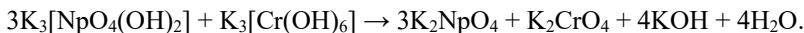
Не реагируют со щелочами. Все растворяются в кислотах, Ac растворяется в H_2O :



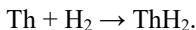
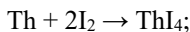
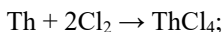
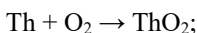
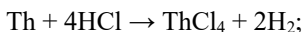
Протактиний — наименее активный:



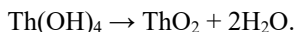
Максимальная степень окисления +7 устойчива более всего для нептуния



Химия Th

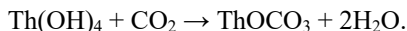
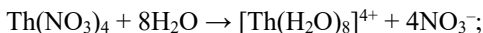


Свойства соединений в степени окисления +4:

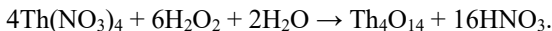


$\text{Th}(\text{OH})_4$ нерастворим.

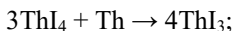
Соли $\text{Th}(\text{IV})$ устойчивы в растворе:



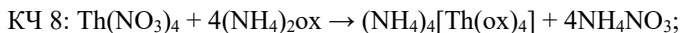
Пероксиды:

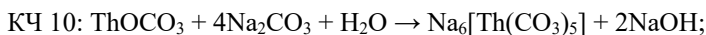


Восстановление $\text{Th}(\text{IV})$:



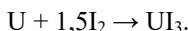
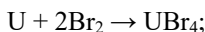
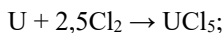
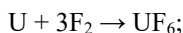
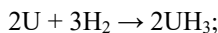
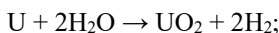
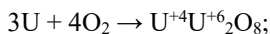
Комплексы Th:



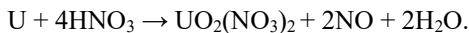
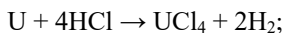


Химия U

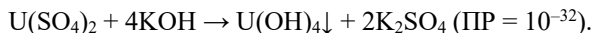
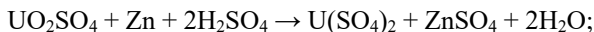
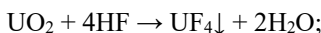
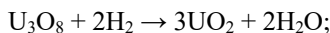
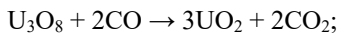
Свойства простых веществ:



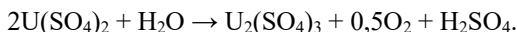
С кислотами:



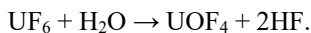
Свойства соединений в степени окисления +4 и +3:



Окисление и восстановление:



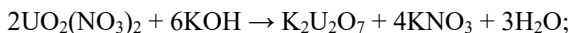
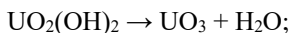
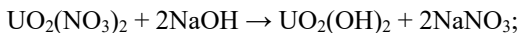
Свойства соединений в степени окисления +6:



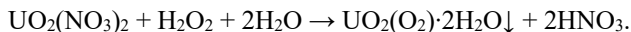
Соли уранила UO_2^{2+} устойчивы:



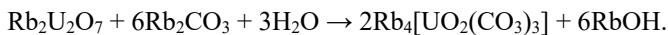
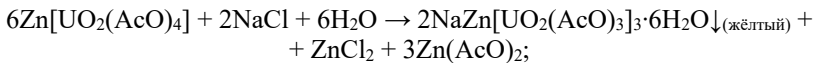
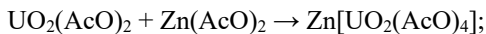
Оксид и гидроксид:



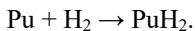
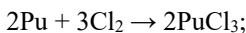
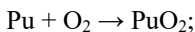
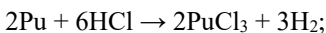
Пероксид:



Комплексы:



Химия Pu



Наиболее устойчивы степени окисления +3 и +4.

4 группа

История открытия

Титан. Титан был открыт в конце XVIII в., когда поиски и анализы новых, еще не описанных в литературе минералов увлекали не только химиков и минералогов, но и ученых-любителей. Один из таких любителей, английский священник Грегор, нашел в своем приходе в долине Меначан в Корнуэлле черный песок, смешанный с тонким грязно-белым песком. Грегор растворил пробу песка в соляной кислоте; при этом из песка выделилось 46 % железа. Оставшуюся часть пробы Грегор растворил в серной кислоте, причем почти все вещество перешло в раствор, за исключением 3,5 % кремнезема. После упаривания сернокислотного раствора остался белый порошок в количестве 46 % пробы. Грегор считал его особым видом извести, растворимой в избытке кислоты и осаждаемой едким кали. Продолжая исследования порошка, Грегор пришел к выводу, что он представляет собой соединение железа с каким-то неизвестным металлом. Посоветовавшись со своим другом, минералогом Хавкинсом, Грегор опубликовал в 1791 г. результаты своей работы, предложив назвать новый металл меначином (Menachine) от имени долины, в которой был найден черный песок. В соответствии с этим исходный минерал получил название менаконит.

Клапрот познакомился с сообщением Грегора и независимо от него занялся анализом минерала, известного в то время под названием «красного венгерского шерла» (рутил). Вскоре ему удалось выделить из минерала оксид неизвестного металла, который он назвал титаном (Titan) по аналогии с титанами – древними мифическими обитателями земли. Клапрот намеренно избрал мифологическое название в противовес названиям элементов по их свойствам, как было предложено Лавуазье и Номенклатурной комиссией Парижской академии наук и что приводило к серьезным недоразумениям. Подозревая, что меначин Грегора и титан – один и тот же элемент, Клапрот произвел сравнительный анализ менаконита и рутила и установил идентичность обоих элементов. Первый образец металлического титана получил в 1825 году Й.Я. Берцелиус. Электролитически чистый титан был получен в 1895 г. Муассаном.

Цирконий. Минерал гиаинт с острова Цейлон, содержащий цирконий, был известен с древних времен как драгоценный камень из-за его красивого бледного желто-коричневого цвета, переходящего в

дымчато-зеленый, и особого блеска. Гиацинт считался разновидностью топаза и рубина, близким им по своему химическому составу. Минералог Вернер в конце XVIII в. дал минералу новое название – циркон. В 1789 г. Клапрот, используя разработанный им метод, сплавил в серебряном тигле порошок циркона с едкой щелочью и растворил сплав в серной кислоте. С трудом выделив из раствора кремнекислоту и железо, он получил кристаллы соли, а затем и оксид (землю), названный им циркония (Zirconerde). Эту же землю выделил Гитон де Морво из гиацинта, найденного во Франции. Нечистый металлический цирконий получил впервые Берцелиус в 1824 г.; чистый цирконий удалось выделить лишь в 1914 г. Названия «циркон» и «цирконий» происходят от арабского *zarqun* – «киноварь». Персидское слово *zargun* означает «окрашенный в золотистый цвет».

Гафний. Долгое время химики подозревали, что в циркониевых минералах содержится примесь какого-то неизвестного элемента. Еще в 1845 г. шведский химик Сванберг сообщил об открытии им в цирконе элемента, который он назвал норием (Norium). После этого многие исследователи сообщали об открытии этого элемента, но каждый раз это было ошибкой. В 1895 г. Томсен на основании периодического закона показал, что между редкими землями и танталом должен существовать элемент, отличающийся от редких земель, но близкий к цирконию. В 1911 г. Урбэн, занимаясь выделением иттриевой земли из гадолинита, обнаружил, что одна фракция последнего маточного рассола дает несколько неизвестных спектральных линий. Он пришел к выводу о существовании нового элемента, принадлежащего к группе редких земель, и назвал его кельтием (Celtium). После того как Мозли открыл рентгеновские спектры элементов и были установлены их порядковые номера (1913–1914), оказалось, что новый элемент должен иметь атомный номер 72. Однако линии этого элемента Мозли не обнаружил в кельтии Урбэна. Предполагая, что в этом виновата несовершенная техника определения рентгеновских спектров, Урбэн попросил физика Довилье повторить опыт. Довилье удалось обнаружить две слабые линии, характерные для элемента № 72, в связи с чем элементу оставили название кельтий. Но уже в следующем году Костер и Хевеши нашли эти линии и несколько похожих в различных цирконах. Это послужило доказательством, что элемент № 72 не принадлежит к редким землям, а является аналогом циркония. Выделенный Хевеши вскоре после этого элемент № 72 оба исследователя, будучи датчанами, решили назвать гафнием (Hafnium) от старинного имени г. Копенгагена (Hafnia, или Kjobn-hafn), так как их открытие было сделано в этом городе.

Минералы

Титан:

Ильменит – FeTiO_3 ;
перовскит – CaTiO_3 ;
рутил / брукит / анатаз – TiO_2 .

Цирконий:

Бадделеит – ZrO_2 ;
гиацинт / циркон – $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$.

Гафний:

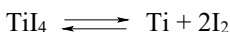
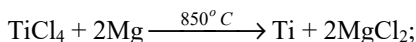
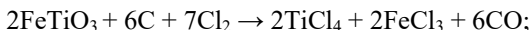
У гафния нет собственных минералов.

Физические свойства

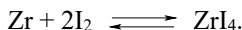
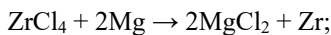
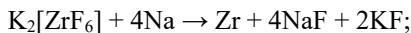
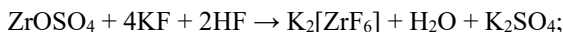
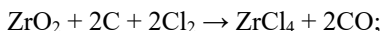
Все (Ti, Zr, Hf) представляют собой металлы серебристо-белого цвета.

	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C
Ti	4,506	1668	3287
Zr	6,52	1855	4377
Hf	13,31	2233	4603

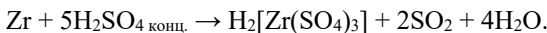
Методы получения



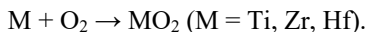
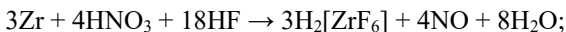
(осаждение на раскаленной проволоке, метод ван Аркеля – де Бура);



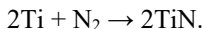
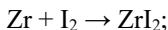
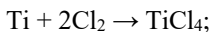
Ввиду отсутствия у гафния собственных минералов и постоянного сопутствия его цирконию, его получают путём переработки циркониевых руд, где он содержится в количестве 2,5 % от веса циркония (циркон содержит 4 % HfO_2 , бадделеит – 4–6 % HfO_2).

Химические свойства**Свойства простых веществ**

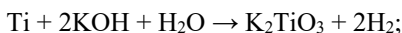
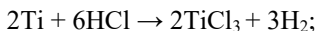
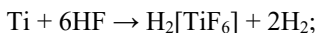
Растворяются в кислотах-окислителях в присутствии F^- .



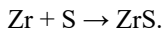
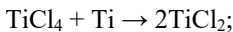
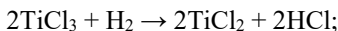
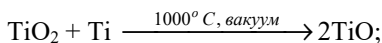
Реакции с галогенами и другими неметаллами:



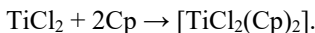
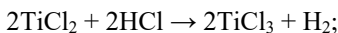
Особые свойства Ti:

**Свойства соединений в степени окисления +2**

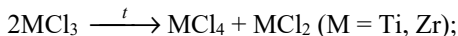
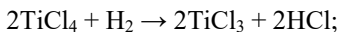
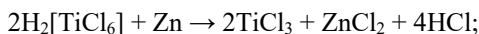
Получение:

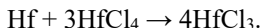
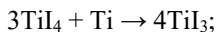
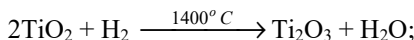


Соединения Ti(II) являются сильными восстановителями:

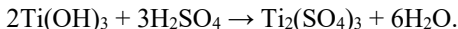
**Свойства соединений в степени окисления +3**

Получение:



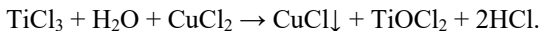
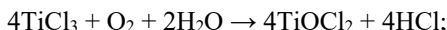


$\text{Ti}(\text{OH})_3$ представляет собой осадок серо-фиолетового цвета. Гидроксид титана (III) обладает только основными свойствами.



В водных растворах $\text{Ti}(\text{III})$ существует в виде аквакомплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ фиолетового цвета. Соединения $\text{Ti}(\text{III})$ неустойчивы и являются восстановителями.

$\text{Ti}(\text{III})$ является сильным восстановителем:

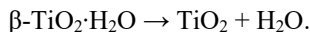
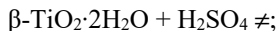
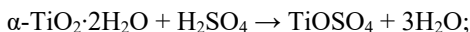
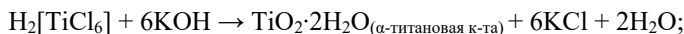
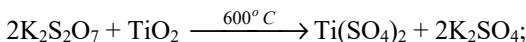
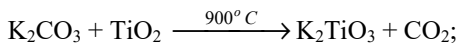
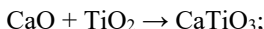
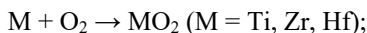


Соединения титана (+3) имеют синюю или фиолетовую окраску (например, $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), комплексы почти всегда октаэдрические.

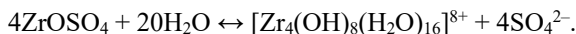
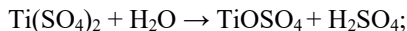
Основные комплексы: $[\text{TiF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_6]^{3-}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Свойства соединений в степени окисления +4

Оксиды и гидроксиды:

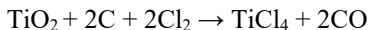


Соли Zr и Hf гидролизуются с образованием полиядерных гидроксокомплексов:

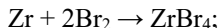


Галогениды:

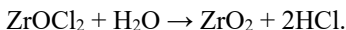
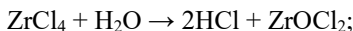
Галогениды часто получают восстановительным галогенированием:



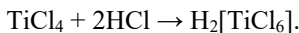
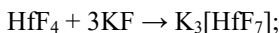
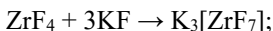
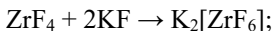
(TiCl_4 – бесцветная подвижная прозрачная жидкость, дымящая на воздухе);



Все галогениды и оскогалогениды гигроскопичны:



Образуют комплексные соли:

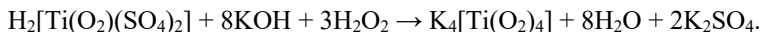
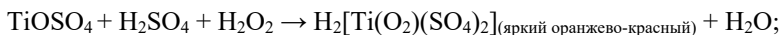


При взаимодействии высших галогенидов с металлом образуются низшие галогениды:

**Комплексные соединения в степени окисления +4:**

Ti(IV) образует обычно комплексы в виде октаэдра. Zr(IV) и Hf(IV) образуют комплексы с более высоким КЧ (8 и 9) в форме додекаэдра, квадратной антипризмы или тригональной трёхшапочной призмы.

Ti(IV) образует пероксидные комплексы:



Также Ti(IV) образует $[\text{TiF}_6]^{2-}$.

5 группа

История открытия

Ванадий. Этот элемент (англ. Vanadium, франц. Vanadium, нем. Vanadin) был открыт дважды. В 1801 г. профессор минералогии в г. Мехико дель-Рио, исследуя мексиканскую свинцовую руду, получил оксиды и соли неизвестного элемента. Поскольку эти соединения имели различную окраску, он назвал новый элемент панхромием (Panchromium, исп. *pancromo*) от греч. «всякое» («различное») и «цвет». Получив затем высший оксид элемента (V_2O_5) и некоторые соли, окрашенные в красный цвет, дель-Рио переименовал название на эритроний (Erithronium, испанский *Eritrono*) от греч. «окрашенный в красный цвет». Сообщение дель-Рио об открытии нового элемента вызвало сомнение, химики усомнились в точности его анализов. Ученый повторил свои опыты и пришел к печальному для себя выводу, что он имел дело не с новым элементом, а с нечистым хромом. Парижский химик Коллет-Дескотиль, которому была послана проба новой земли, подтвердил этот вывод, и об эритронии вскоре забыли.

Спустя 30 лет шведский химик Сефстрем, работавший у Берцелиуса, открыл тот же элемент в чугунах, полученных из руды рудника Таберг в Швеции. Вместе с Берцелиусом он придумал для элемента новое название ванадин (Vanadin) в честь богини из древней скандинавской мифологии, имевшей два имени – Ванадис и Фрейя. Позднее во всех странах, кроме Германии, элемент стали называть ванадий. Металлический ванадий был получен путем прокаливания хлорида в атмосфере водорода (1869).

Ниобий. Ниобий (англ. Niobium, иногда – особенно в американской литературе – Columbium, франц. Niobium, нем. Niob) открыт в 1801 г. В Британский музей из Америки (штат Массачусетс) был прислан неизвестный минерал. Гатчет, который исследовал этот минерал, названный позднее колумбитом, вначале отождествлял его с сибирской хромовой рудой, но затем обнаружил, что кислота (оксид), образующаяся из щелочного сплава минерала, обладает совершенно иными свойствами, чем хромовая кислота. Гатчету не удалось восстановить из оксида металл, однако он все же назвал его колумбием в честь Христофора Колумба и старинного названия Америки.

Год спустя шведский химик Экеберг открыл в одной из финских руд новый элемент, названный им танталом (Tantalum), так как оксид

этого металла оказался чрезвычайно устойчивым и не разрушался даже в избытке кислоты. Он как бы не мог насытиться кислотой, подобно тому как мифический Тантал, наказанный Зевсом, стоя по горло в воде и терзаясь жаждой, не мог удовлетворить ее. Минерал, содержащий этот металл, был наименован танталитом. Однако в 1809 г. Волластон доказал, что колумбий Гатчета и тантал Экеберга представляют собой один и тот же металл, так как их оксиды очень близки по удельному весу. Этот спорный вопрос разрешил Розе, который в 1844 г. в результате тщательного анализа колумбитов и танталитов различного происхождения установил, что в некоторых из них, помимо тантала, содержится еще один элемент, близкий по свойствам к танталу. Этот новый элемент Розе назвал ниобием (Niobium) по имени мифической Ниобы, дочери Тантала. Колумбий Гатчета оказался смесью ниобия и тантала.

Тантал. Открытие тантала (англ. Tantalum, франц. Tantale, нем. Tantal) тесно связано с открытием ниобия. Год спустя после того как Гатчет (1801) открыл ниобий, названный сначала колумбием, химик из Упсалы Экеберг занялся исследованием некоторых минералов из северных стран, в частности из Иттербю и Кимито (Финляндия). Он выделил из этих минералов оксид нового элемента, оказавшийся чрезвычайно устойчивым по отношению к кислотам и растворимым в щелочах. Следуя принципу Клапрота, Экеберг назвал металл, содержащийся в этом оксиде, танталом, что символизировало невозможность «насытить» его окисел кислотами. Минералы, в которых был открыт тантал, Экеберг наименовал танталитом и иттротанталитом. Но, вероятно, шведский химик имел дело с нечистым танталом, так как в 1809 г. Волластон, подвергнув минералы колумбит и танталит тщательным исследованиям, пришел к выводу, что колумбий Гатчета и тантал Экеберга являются одним и тем же элементом. Это мнение было принято химиками всех стран до середины 40-х годов XIX в. В 1844 г. Розе вновь изучал колумбиты и танталиты из различных мест и нашел в них новый металл, близкий по свойствам к танталу. Это был ниобий. Колумбий же Гатчета, вероятнее всего, тоже был ниобием со значительной примесью тантала. Несмотря на то, что Розе грубо ошибся (вместе с ниобием он открыл несуществующий элемент пелопий), его работы стали основой для строгого различия ниобия (колумбия) и тантала. В первые десятилетия XIX в. еще существовала большая путаница: тантал нередко называли колумбием, в русской литературе еще и колумбом. Гесс в своих «Основаниях чистой химии» вплоть до их шестого издания (1845) говорит только о тантале, не упоминая о колумбии; у Двигубского (1824) встречается название «танталей».

Минералы

Ванадий:

Ванадинит – $\text{Pb}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$;
 патронит – VS_4 ;
 щербинаит – V_2O_5 ;
 карнотит – $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2[\text{V}_2\text{O}_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 деклуазит – $\text{PbZnVO}_4(\text{OH})$.

Ниобий:

Колумбит – $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$;
 обручевит – $\text{YNb}_2\text{O}_6\text{OH}$;
 пирохлор – $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$.

Тантал:

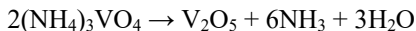
Колумбит / танталит – $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_6$;
 манганотанталит – MnTa_2O_6 ;
 микролит – $\text{NaCaTa}_2\text{O}_6\text{F}$.

Физические свойства

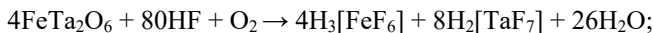
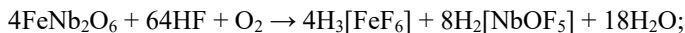
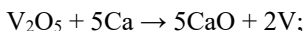
Все эти простые вещества являются серебристыми металлами, ниобий на воздухе покрывается голубоватой оксидной пленкой.

	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
V	6,0	1910	3407
Nb	8,57	2477	4744
Ta	16,69	3017	5458

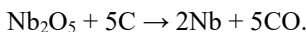
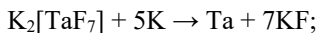
Методы получения

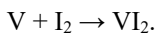
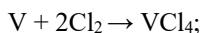
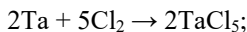
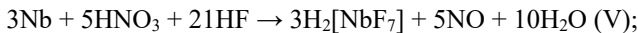
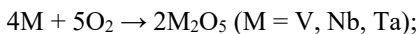


(в присутствии воздуха);

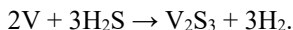
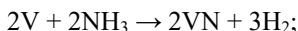
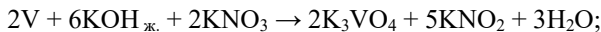
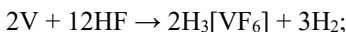
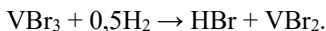
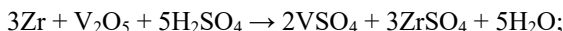
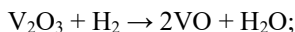


при добавлении солей K^+ осаждается $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$.

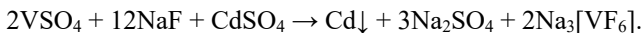


Химические свойства**Свойства простых веществ**

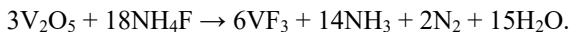
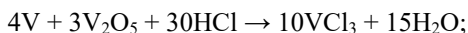
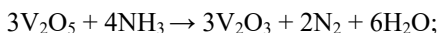
Реагенты		V	Nb	Ta
ст. усл.	HF конц	VF ₃		
	царская водка	VCl ₄		
	HNO ₃ +HF	H ₂ [VF ₇]	H ₂ [NbF ₇]	H ₂ [TaF ₇]
	конц. H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄	VO ₂ ⁺		
нагревание	O ₂	V ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
	H ₂ O			
	Hal ₂	VF ₅ , VCl ₄ , VBr ₃ , VI ₃	NbX ₅ (X = F, Cl, Br)	TaX ₅ (X = F, Cl, Br)
	S	V ₂ S ₃ (VS ₅ , VS ₄)		
	N ₂	VN, V ₂ N	Nb ₂ N, Nb ₄ N ₃ , NbN	Ta ₂ N, TaN, Ta ₃ N ₅
	C	V ₅ C, V ₂ C, V ₄ C ₃ , VC	Nb ₂ C, NbC	Ta ₂ C, TaC
	Si	V ₂ Si, VSi ₂	NbSi ₂	TaSi ₂
	B	VB, VB ₂ , V ₃ B ₄	NbB, NbB ₂ , Nb ₃ B ₄	TaB, TaB ₂ , Ta ₃ B ₄
	H ₂	~VH	~NbH	~TaH
	HCl газ	VCl ₂		
	H ₂ SO ₄ конц	VOSO ₄ ·H ₂ SO ₄ или VOSO ₄		
	расплавы щелочей с O ₂	ванадаты	ниобаты	танталаты
	расплавы карбонатов, нитратов ЦМ	ванадаты		

Специфические свойства V(0):**Свойства соединений в степени окисления +2**

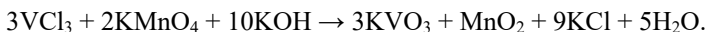
Соединения V(II) являются сильнейшими восстановителями:

**Комплексы:**

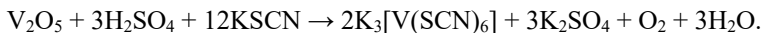
$(NH_4)_2[V(H_2O)_6](SO_4)$ – соль Туттона, сохраняет устойчивость V(II), несмотря на то, что V(II) имеет d^3 -конфигурацию. Его соединения нестойки, имеют в основном фиолетовую окраску.

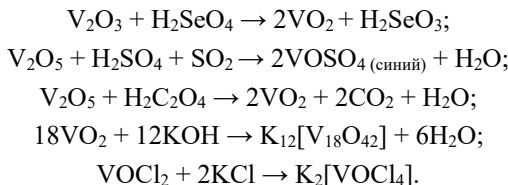
Свойства соединений в степени окисления +3

Соединения V(III) проявляют основной характер и являются восстановителями:

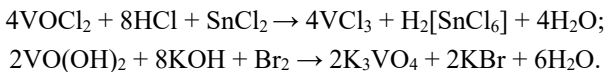
**Комплексы:**

Имея d^2 -конфигурацию, комплексы V(III) ещё более лабильны, чем комплексы V(II):

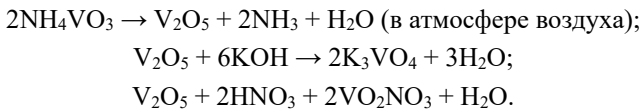
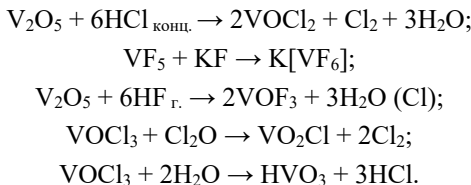


Свойства соединений в степени окисления +4

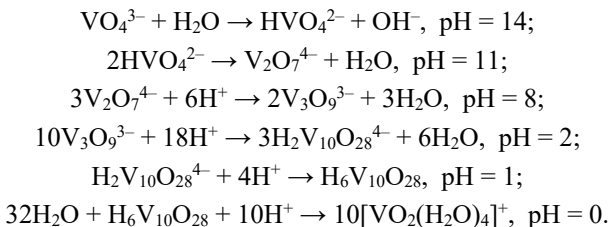
Соединения V(IV) проявляют окислительно-восстановительную двойственность:

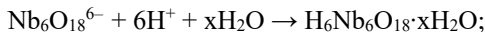
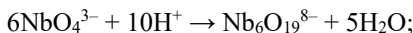
**Комплексы:**

В комплексах V(IV) часто присутствует связь V=O.

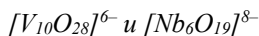
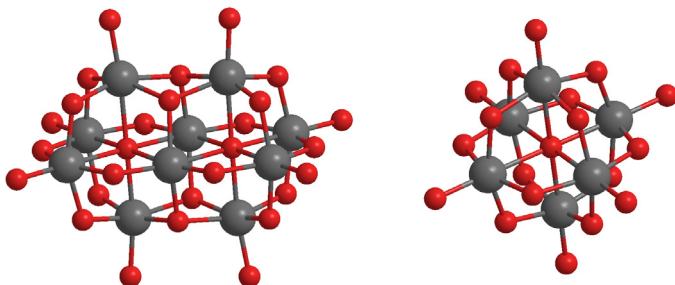
Свойства соединений в степени окисления +5**Галогениды и оксогалогениды:**

Галогениды необратимо гидролизуются.

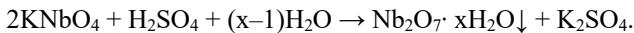
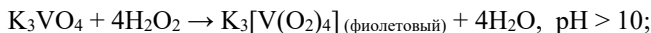
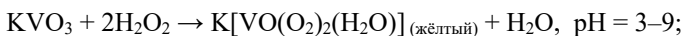
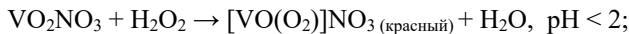
Формы существования ванадия(+5) в растворе:

Формы существования ниобия и тантала(+5) в растворе:

(аналогично для тантала).

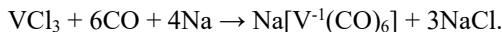
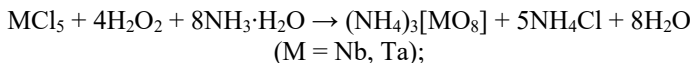
**Комплексы:**

Известно много изополисоединений, также известны пероксокомплексы:



$[\text{HVO}_3(\text{O}_2)]^{2-}$ – бесцветный	$[\text{VO}(\text{O}_2)_3]^{3-}$ – желтый
$[\text{HOVO}(\text{O}_2)_2]^{2-}$ – желтый	$[\text{O}\{\text{VO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{4-}$ – желтый
$[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ – желтый	$[\text{HOVO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{VO}(\text{O}_2)_2]^{3-}$ – желтый
$[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ – красный	$[\text{HOV}(\text{O}_2)_3]^{2-}$ – желтый
$[\text{VO}(\text{O}_2)_2]^-$ – желтый	$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ – фиолетовый
$[\text{H}_2\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^-$ – желтый	

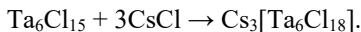
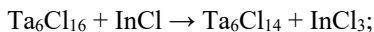
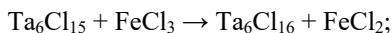
KNbO_4 получается при взаимодействии H_2O_2 с KNbO_3 (Ta).



Существуют многочисленные низшие галогениды Nb и Ta:



Также существуют октаэдрические кластеры $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$:



Цвета некоторых соединений ванадия

+2	+3	+4	+5
VO – серый	V ₂ O ₃ – черный	VO ₂ – чёрно-синий	V ₂ O ₅ – красный
VF ₂ – фиолетовый	VF ₃ – зелёный	VF ₄ – жёлто-коричневый	VF ₅ – бесцветный
VCl ₂ – бледно-зелёный	VCl ₃ – фиолетовый	VCl ₄ – красно-бурый	[H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ⁴⁻ – ярко-оранжевый
VBr ₂ – светло-коричневый	VN – жёлто-бронзовый	VOF ₂ – жёлтый	[VO ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ – жёлтый
VI ₂ – темно-коричневый	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺ – зеленый	VOCl ₂ – зелёный	[V ₂ O ₃ (H ₂ O) ₈] ⁴⁺ – темно-красный
[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ – фиолетовый	K ₃ [V(CN) ₆] – красный	[VO(H ₂ O) ₅] ²⁺ – светло-синий	VO ₄ ³⁻ – бесцветный
K ₄ [V(CN) ₆] – жёлто-коричневый	Na ₃ [V(HCOO) ₆] – синий	M ₂ [V ₄ O ₉] – бурый (M = щелочные металлы)	V ₄ O ₁₂ ⁴⁻ – бесцветный

6 группа

История открытия

Хром. Открытие хрома (англ. Chromium, франц. Chrome, нем. Chrom) относится к периоду бурного развития химико-аналитических исследований солей и минералов. В России химики проявляли особый интерес к анализу минералов, найденных в Сибири и почти неизвестных в Западной Европе. Одним из таких минералов была так называемая сибирская красная свинцовая руда (крокоит), описанная еще Ломоносовым и впервые химически исследованная И.Г. Леманом в Петербурге в 1766 г. П.С. Паллас, описывая золотые прииски близ Екатеринбурга, упоминает о крокоите, как об особо интересном минерале. Позднее этот минерал многократно изучался русскими учеными – И.Д. Биндгеймом, Т.Е. Ловицем, А.А. Мусиным-Пушкиным и др. В конце XVIII в. образцы крокоита попали в минералогические коллекции Западной Европы. Вокелен и Маккварт анализировали его, но не нашли в нем ничего, кроме оксидов свинца, железа и алюминия.

Однако в 1797 г. Вокелен вернулся к исследованию минерала, «чудесный красный цвет, прозрачность и кристаллическая структура которого побуждали химиков интересоваться его природой». Сначала, согласно данным Биндгейма, он предполагал наличие в минерале молибдена, но затем убедился в ошибочности этого предположения. Прокипятив тонко измельченный образец минерала с поташем и осадив карбонат свинца, Вокелен получил раствор, окрашенный в оранжево-желтый цвет. Из этого раствора он выкристаллизовал рубиново-красную соль, из которой выделил оксид и свободный металл, отличный от всех известных металлов. Вокелен назвал его хромом (Chrome) от греч. «окраска», «цвет»; правда, здесь имелось в виду свойство не металла, обладавшего серебристо-белым цветом, а его ярко окрашенных солей.

Почти одновременно с Вокеленом хром открыл Клапрот. Обработывая размолотый в порошок крокоит соляной кислотой, Клапрот получил хромовокислый свинец, из которого отделил хлорид свинца. Оставшийся раствор он обработал содой, в результате чего получилась зеленоватый гидроксид хрома. По традиции, идущей еще от алхимиков, признававших лишь семь металлов, каждый вновь открываемый металл получал очередной номер. Клапрот считал хром 21-м вновь открытым металлом.

Молибден. Слово молибден (англ. Molybdenum, франц. Molybdene, нем. Molybdan) происходит от древнегреческих названий свинца и минерала – «свинцовый блеск». Из-за внешнего сходства свинцового блеска с графитом и молибденовым блеском латинское производное от греч. Molybdaena применялось в средние века, вплоть до XVIII в., для обозначения всех этих минералов. В 1758 г. Кронштедт высказал мнение, что графит и молибденовый блеск представляют собой различные вещества, а 20 лет спустя Шееле доказал это, получив белый оксид MoO_3 , который он назвал Wasserbleyerde и молибденовой кислотой (Acidum molybdaenae). В 1790 г. появилось сообщение Гельма о том, что ему удалось выделить нечистый металлический молибден путем восстановления его оксида; чистый металл получен Берцелиусом в 1817 г. В конце XVIII в. химик-флогистик Кирван предложил назвать новый металл молибденитом (Molybdenit), но вскоре это название присвоили минералу. Общепринятое название молибден (Molybdenum) принадлежит Берцелиусу.

Вольфрам. Вольфрам (англ. Tungsten, франц. Tungstene, нем. Wolfram) был получен впервые испанцами братьями де Эльгуйяр, учениками Бергмана в 1783 г. Название вольфрам существовало, однако, задолго до открытия элемента. Горняки и металлурги XIV–XVI вв., занимавшиеся добычей олова, заметили, что при прокаливании одной из оловянных руд значительное количество олова теряется, уходя в шлак. Эта руда получила название «волк» (Wolf, или Wolfert), которое с течением времени изменилось на вольфрам; так стали называть минерал, содержащийся в руде. Агрикола приводит латинское название этого минерала – Spuma Lupi, или Lupus spuma, что означает «волчья пена», т. е. пена в пасти у разъяренного волка. Горняки XVI в. говорили о вольфраме: «Он похищает олово и пожирает его, как волк овцу».

В 1781 г. Шееле получил оксид вольфрама WO_3 из минерала, который позднее был назван в его честь шеелитом (CaWO_4). Открытие Шееле подтвердил Бергман, назвавший минерал «тяжеловесным камнем» (лат. Lapis ponderosus); в переводе на шведский язык – «тунгстен» (Tung Sten – «тяжелый камень»). Немного позднее было предложено называть вновь открытый металл шеелием (Scheelium) в честь Шееле, но Берцелиус, вначале поддержавший это название, вскоре предпочел ему слово «тунгстен». По латыни (Syuma lupi) и по немецки (Wolf Rahm) вольфрам означает волчью слюну. Название вольфрам встречается у Ломоносова, затем у Шерера; Соловьев и Гесс (1824) называют его волчец, Двигубский (1824) – вольфрамий. Встречаются также названия шеелий, шеелев металл (тунгстеновый королек).

Минералы:**Хром:**

Магнхромит – $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$;
 хромпикотит – $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$;
 хромит – FeCr_2O_4 ;
 крокоит – PbCrO_4 ;
 уваровит – $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Молибден:

Вульфенит – $\text{Pb}[\text{MoO}_4]$;
 йордизит / молибденит – MoS_2 ;
 повеллит – CaMoO_4 ;
 молибдит – $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вольфрам:

Вольфрамит – $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$;
 шеелит – CaWO_4 ;
 штольцит – PbWO_4 .

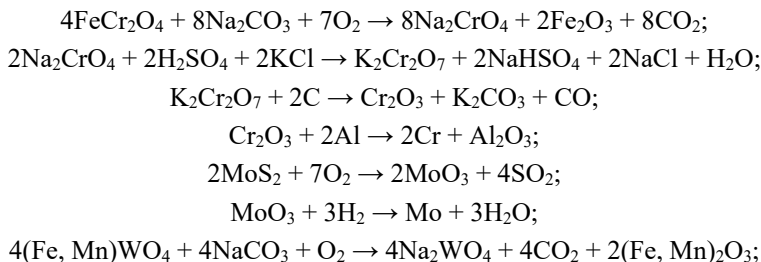
Физические свойства

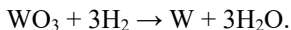
Все простые вещества представляют собой серебристые металлы.

	$\rho, \text{г/см}^3$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
Cr	7,19	1907	2671
Mo	10,28	2623	4639
W	19,25	3422	5930

Окраска пламени соединениями элементов

Cr	Mo	W
—	Желто-зеленоватый	—

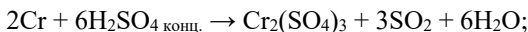
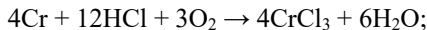
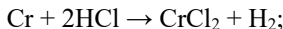
Методы получения



Химические свойства

Свойства простых веществ

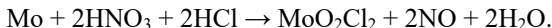
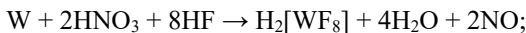
Растворение в кислотах-неокислителях и разбавленных кислотах:



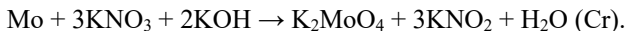
Mo и W не растворяются.

Растворение в кислотах-окислителях:

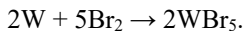
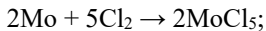
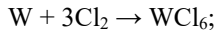
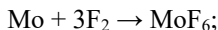
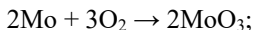
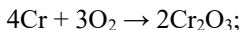
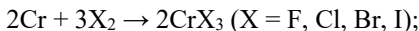
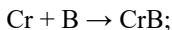
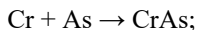
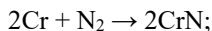
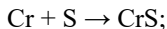
Cr пассивируется.



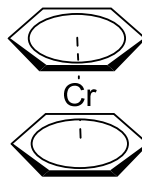
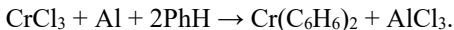
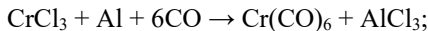
Окисление в щелочных расплавах:



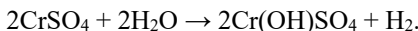
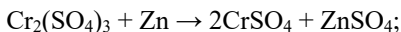
Реакции с неметаллами:



Соединения Cr(0) (комплексы)

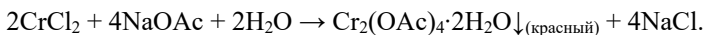
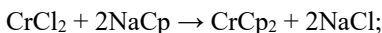


Структура
дибензолхрома (0)

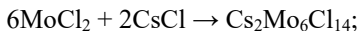
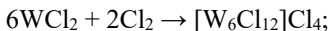
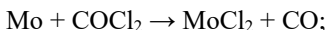
Свойства соединений в степени окисления от +2 до +3

Cr^{2+} – сильный восстановитель, может восстанавливать H_2 из H_2O .

Комплексы $\text{Cr}(\text{II})$:



Низшие степени окисления Mo и W представлены многочисленными соединениями:

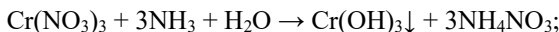
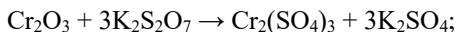
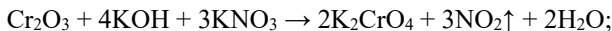


WCl_2 сильный восстановитель, как Cr^{2+} .

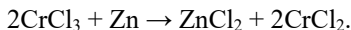
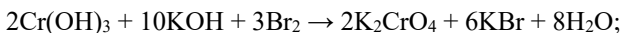
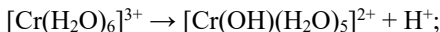
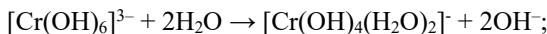
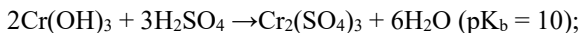
Комплексы:

**Свойства соединений в степени окисления +3**

Cr_2O_3 – зелёный оксид, химически инертный, не реагирует с кислотами и щелочами.

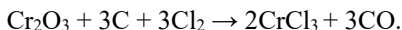
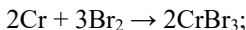


$\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный:

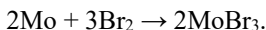
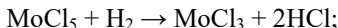


Галогениды:

CrF_3 – зеленый, CrCl_3 – фиолетовый, CrBr_3 – темно-зеленый, CrI_3 – чёрный.



У Mo(III) и W(III) галогениды устойчивы, кроме WF_3 .

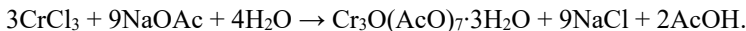
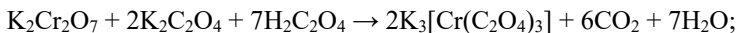


Комплексы:

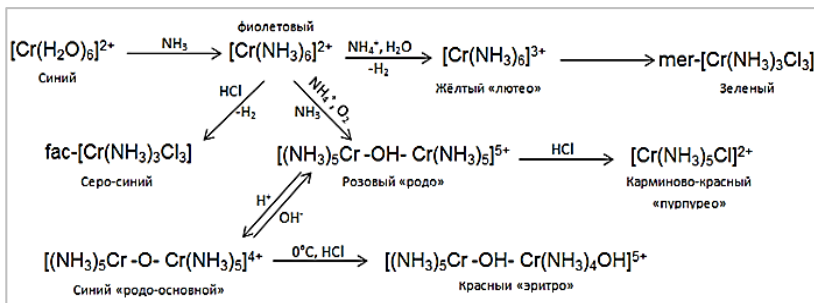
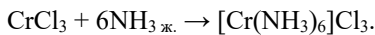
Комплексы Cr^{3+} кинетически и термодинамически стабильны.



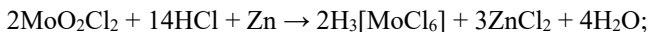
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – фиолетовый; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – светло-зеленый; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – темно-зеленый (*цис*- и *транс*-); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ – красный (*мер* и *фас*).



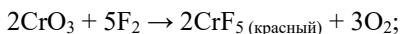
Аммиакаты:

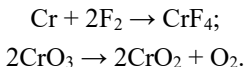


Т. к. комплексы Cr(III) инертны, а комплексы Cr(II) лабильны, то комплексы Cr(III) получают из комплексов Cr(II) или из соединений Cr(VI).

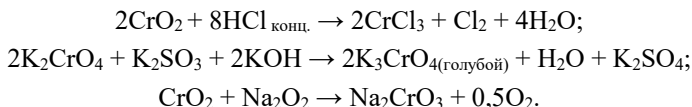


Свойства соединений в степени окисления +4 и +5

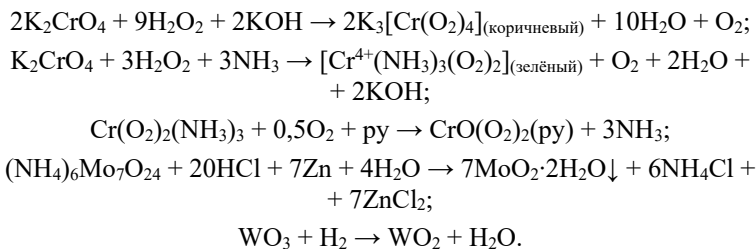




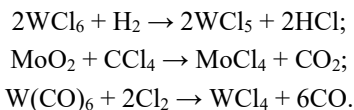
Соединения в степени окисления +4 и +5 являются сильными окислителями и могут диспропорционировать:



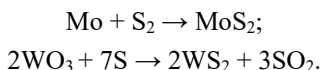
Пероксокомплексы:



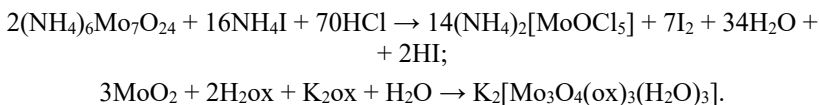
Галогениды:



Сульфиды:



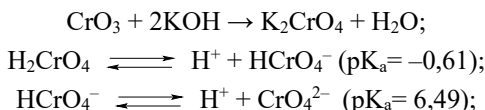
Комплексы:

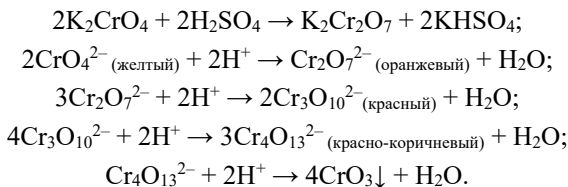


Наиболее устойчивы циклы с лигандами сильного поля или хелатными: $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}_3\text{O}_2(\text{AcO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{2-}$.

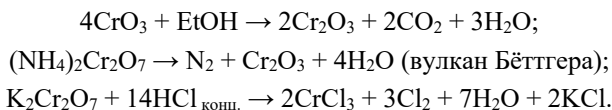
Свойства соединений в степени окисления +6

CrO_3 – главное соединение, кислотный оксид.

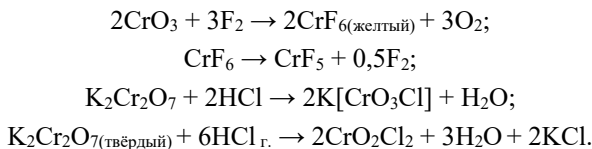




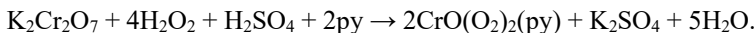
Является сильным окислителем, восстанавливаясь до Cr^{+3} :



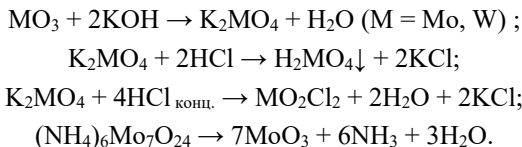
Галогенпроизводные:



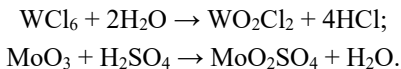
Пероксидные комплексы:



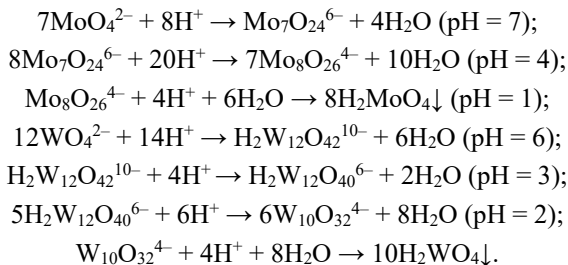
Оксиды и пероксиды Mo(VI) и W(VI):

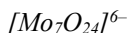
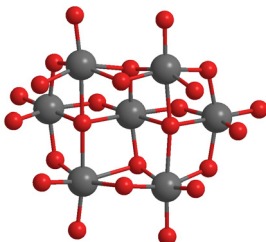


Существуют производные MoO_2^{2+} (молибденил), WO_2^{2+} (вольфраamil):



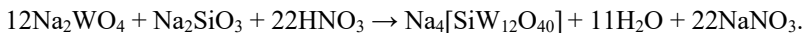
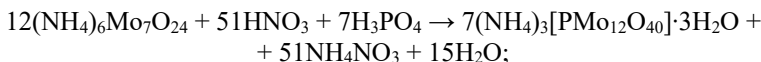
Полимеризация анионов:



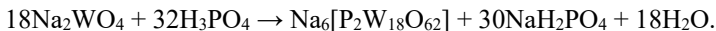


Гетерополисоединения:

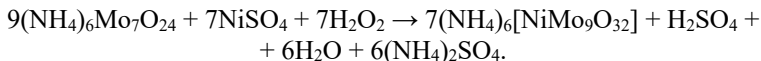
Анионы Кеггина:



Анионы Доусона:

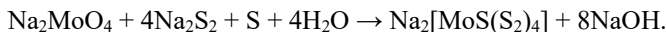
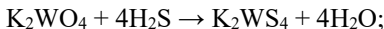
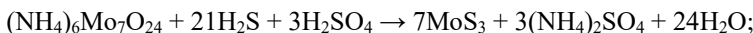


Анионы Андерсона:

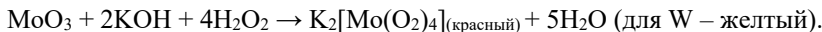


Аналогично для Mn^{+4} , анионы Андерсона позволяют стабилизировать металлы с неустойчивыми степенями окисления в растворе. Галогениды $MHal_6$ молекулярны и гигроскопичны.

Тиосоли:



Комплексы:



Молибденовые сини:



Вольфрамовые бронзы:



Бронзы обладают способностью проводить электрический ток.

7 группа

История открытия

Марганец. О соединении марганца (англ. Manganese, франц. Manganese, нем. Mangan) пиролюзите MnO_2 , о его способности обесцвечивать стекло упоминается в рудах Плиния. Правда, в древности и в средние века пиролюзит не отличали от сходных по внешнему виду минералов, содержащих железо, особенно от магнетита и гематита, и в связи с этим называли его тоже магнезией. Ремесленники-стеклоделы, пользуясь пиролюзитом для обесцвечивания стекла, именовали его иногда мангановым камнем (*Lapis manganensis*), мылом стеклоплавильщиков, мылом стекла (*Sapo vitri*) из-за его обесцвечивающей способности. В 1740 г. Потт с помощью магнита доказал, что пиролюзит не содержит железа; позднее он подтвердил это заключение тем, что пиролюзит не изменяется при прокаливании и некоторых химических реакциях. Сначала пиролюзит называли черной магнезией (*Magnesia nigra*), чтобы отличать от основания эпсомской соли – белой магнесии. Когда же Шееле и Ган получили из черной магнесии металл путем восстановления пиролюзита углем, они назвали его магнесием (*Magnesium*).

В чистом виде металл был получен в 1808 г. Джоном. По данным Партингтона, пиролюзит стали именовать манганесом уже в литературе в XVI в. Вероятно, это слово вошло в практику еще раньше, в XIII в. (у Альберта великого), и употреблялось наряду с другими названиями. Берцелиус в своем учебнике химии употребляет название манганий, или манган (*Manganium*), которое затем изменяется на манганум (*Manganum*). Происхождение последнего слова неясно; вероятнее всего, что оно произведено от греч. «да», «действительно» и «проясняю», «навожу блеск». Таким образом, в целом слово означает «действительно обесцвечиваю, проясняю» и, возможно, имеет ремесленное происхождение, связанное с обесцвечивающим действием минерала на стекло при плавке. Слово «марганец», вероятно, представляет собой искаженное слово «манганес».

Технеций. В своих знаменитых предсказаниях среди других неоткрытых элементов Менделеев назвал экамарганец – аналог марганца с атомным весом около 100. В год этого предсказания (1871) можно было предполагать, что подобный элемент уже открыт в 1846 г. Германом в минерале иттроильмените (позже получившем название самарскит), так как описанные автором открытия свойства элемента

позволяли считать его экамарганцем. И хотя открытие Германом элемента, названного им ильмением, было опровергнуто Розе, Менделеев все же предполагал, что ильмений Германа может быть экасилицием.

Поиски аналога марганца долгое время были безуспешными, хотя недостатка в сообщениях о его «открытии» не ощущалось; так были «открыты» дэвий, люций, ниппоний. В 1925 г. Ноддак и Такке сообщили о том, что они нашли два новых элемента – № 43 и № 75. Первый был назван мазурием, второй – рением. Существование мазурия не было подтверждено сколько-нибудь убедительно, тогда как открытие рения стало действительностью.

В 1936 г. Лоуренс из Калифорнийского университета в Беркли послал итальянскому физiku Сегрэ в Палермо образец молибдена, подвергнутого длительному (несколько месяцев) облучению в циклотроне жесткими дейтронами. Сегрэ совместно с Перрье установили, что радиоактивность этого образца относится не только к содержащимся в нем молибдену, цирконию и ниобию, но и к рению и марганцу. Активная часть материала, близкая по химическим свойствам к рению, была выделена в невесомом количестве (около 10^{-10} г) и оказалась изотопом элемента № 43. Вскоре Сегрэ и Перрье выделили еще пять изотопов этого элемента, а затем Сегрэ и Ву доказали существование его изотопов в продуктах распада урана. Позже было получено еще несколько изотопов нового элемента и среди них два вполне устойчивых. Элемент № 43 отсутствует в природе, поэтому Сегрэ и Перрье предложили назвать его технецием от греч. «искусственный, приготовленный руками человека».

Рений. Поиски предсказанных Менделеевым элементов № 43 и № 76 (экамарганца и двимарганца) начались в конце XIX в., но были безуспешными до 20-х годов нашего столетия, когда Ноддаку и Такке удалось определить главные свойства этих недостающих в периодической таблице элементов. Эти ученые систематически изучали руды и минералы, в которых присутствие искомых элементов казалось вероятным. Первым объектом исследований, начатых в 1922 г., была платиновая руда, но из-за ее дороговизны вскоре пришлось переключиться на другие объекты, в частности, редкоземельные минералы – колумбит, гадолинит и т.д. Результатом трехлетних напряженных трудов Ноддака и Такке, а также Берга по концентрированию отдельных фракций растворов, выделенных из минералов, явилось обнаружение в рентгеновском спектре одной из фракций серии из пяти новых линий. Как оказалось, эти линии принадлежали элементу № 75. Исследователи назвали его рением (Rhenium) в честь Рейнской провинции – родины Такке, ставшей к тому времени супругой Ноддака. Вскоре последовало сообщение о том, что супругам Ноддак удалось наблюдать новые линии рентгеновского спектра, принадлежащие

элементу № 43, названному мазурием (Masurium) в честь Мазурской провинции – родины Ноддака. Впрочем, некоторые историки химии считают, что оба названия содержат большую дозу национализма: рейнская область и мазурские болота оказались во время первой мировой войны местами крупных удачных для германских войск сражений. Открытие мазурия не было подтверждено. Что же касается рения, то в 1926 г. супруги Ноддак выделили его в количестве 2 мг; годом позже в их распоряжении имелось уже около 120 мг рения.

Минералы

Марганец:

Алабандин (марганцевый блеск / марганцевая обманка) – MnS ;

браунит – $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}^{+3}_6\text{SiO}_{12}$;

вад – $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

гаусманит – $\text{Mn}^{+2}\text{Mn}_2^{+3}\text{O}_4$;

манганит – $\text{MnO}(\text{OH})$;

пироксмангит – MnSiO_3 ;

пиролозит – MnO_2 ;

псиломелан – $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

пурпурит – $\text{Mn}^{3+}[\text{PO}_4]$;

родохрозит – MnCO_3 ;

тефроит – Mn_2SiO_4 ;

якобит – $\text{Mn}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$.

Технеций:

Не имеет собственных минералов.

Рений:

Ренит – ReS_2 .

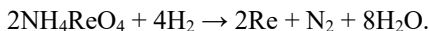
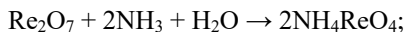
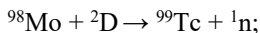
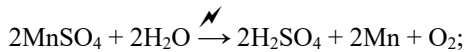
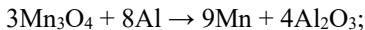
Физические свойства

Все простые вещества представляют собой серебристо-белые металлы. Технеций является радиоактивным элементом.

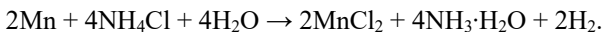
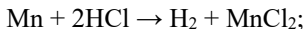
	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C
Mn	7,21	1246	2061
Tc	11	2157	4265
Re	21,02	3186	5630

Окраска пламени соединениями элементов

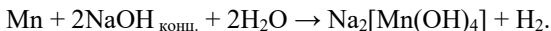
Соли рения окрашивают пламя в бледно-зеленый цвет.

Методы получения**Химические свойства****Свойства простых веществ**

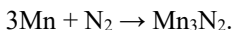
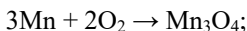
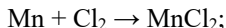
Mn очень реакционноспособен:



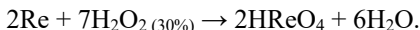
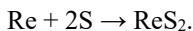
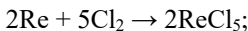
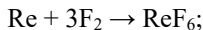
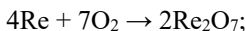
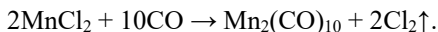
В концентрированных щелочах:



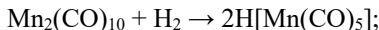
Mn пассивируется концентрированной HNO_3 .



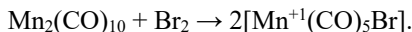
Tc, Re инертны к кислотам и щелочам. Tc, Re растворяются в кислотах-окислителях и H_2O_2 :

**Реакции с неметаллами:****Соединения металлов в степени окисления 0**

Соединения металлов в отрицательной степени окисления

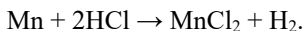
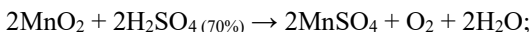


Свойства соединений в степени окисления +1

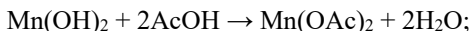


Свойства соединений в степени окисления +2

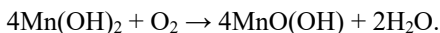
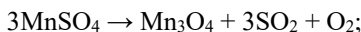
Является одной из самых устойчивых для Mn.



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – довольно сильное основание, $\text{pK}_b = 3,3$:

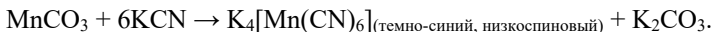
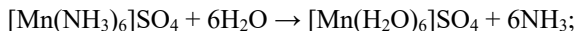
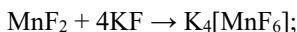
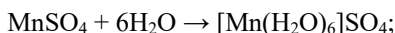


Mn^{+2} может окисляться до Mn^{+3} и Mn^{+4} :

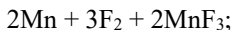


Комплексы:

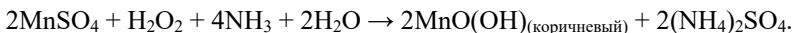
Комплексы (не фторо-, оксо-) разлагаются водой, т. к. неустойчивы.



Свойства соединений в степени окисления +3

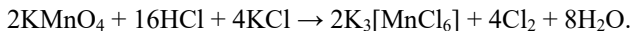
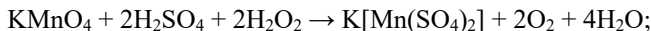
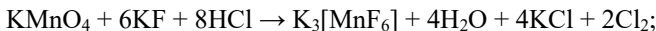
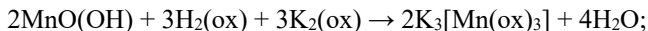


Гидроксид:

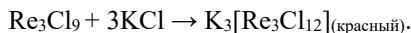
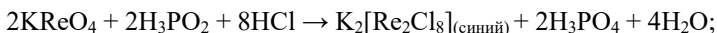


Комплексы:

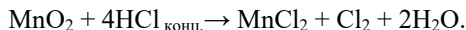
Mn^{+3} неустойчив в водной среде, поэтому его надо стабилизировать либо хелатами, либо F^- , Cl^- , SO_4^{2-} :



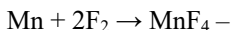
Соединения $Re(III)$ являются сильными восстановителями и существуют в кластерах:

**Свойства соединений в степени окисления +4**

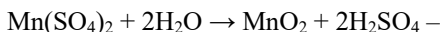
Для Mn – одна из устойчивых степеней окисления. α - MnO_2 – пиролюзит, γ - MnO_2 – рамселлит.



Mn^{+4} – слабый окислитель:

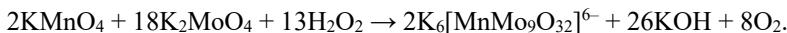


неустойчив, распадается:

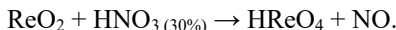


лёгкий гидролиз солей $Mn(IV)$.

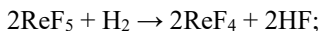
Mn^{+4} – устойчив в растворе в гетерополисоединениях:



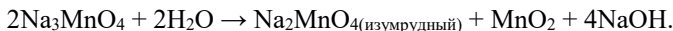
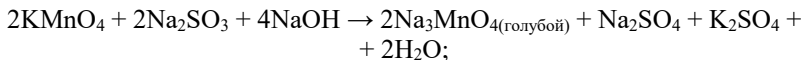
TcO_2 и ReO_2 окисляются до $M(VII)$:



Образуют галогенидные комплексы:

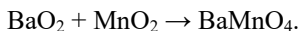
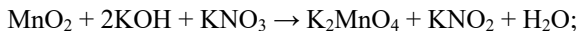
**Свойства соединений в степени окисления +5**

Являются окислителями, могут диспропорционировать:

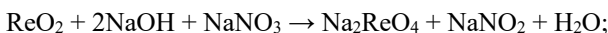
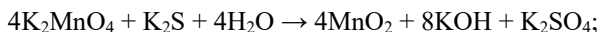


Соединения Тс и Re менее известны. Существуют TcF_5 , ReF_5 , ReCl_5 , ReBr_5 и комплексы: $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{py})_4]^+$.

Свойства соединений в степени окисления +6

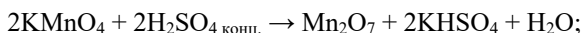
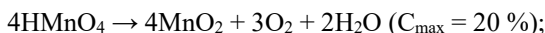
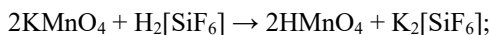
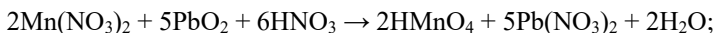


Так же как и Mn(V) , являются окислителями и диспропорционируют:

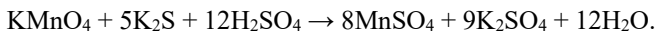
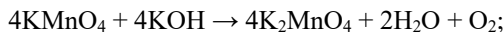


Свойства соединений в степени окисления +7

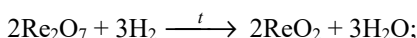
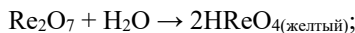
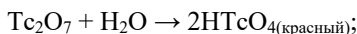
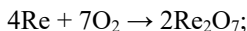
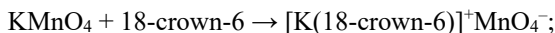
Mn(VII) является окислителем, а Re(VII) наиболее устойчив:

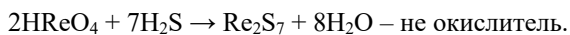
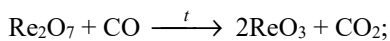


Mn_2O_7 и KMnO_4 – сильные окислители:



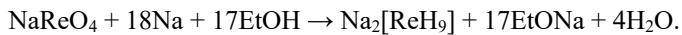
KMnO_4 можно растворять в органических растворителях с помощью краун-эфира 18-crown-6:





Соли – пертехнаты и перренаты – устойчивы.

Существуют комплексы в виде тригональной трёхшапочной призмы с КЧ 9:



Fe, Co, Ni

История открытия

Железо. Железо (англ. Iron, франц. Fer, нем. Eisen) – один из семи металлов древности. Весьма вероятно, что человек познакомился с железом метеоритного происхождения раньше, чем с другими металлами. Метеоритное железо обычно легко отличить от земного, так как в нем почти всегда содержится от 5 до 30 % никеля, чаще всего 7–8%.

С древнейших времен железо получали из руд, залегающих почти повсеместно. Наиболее распространенны руды гематита (Fe_2O_3), бурого железняка ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и его разновидностей (болотная руда, сидерит, или шпатовое железо FeCO_3), магнетита (Fe_3O_4) и некоторые другие. Все эти руды при нагревании с углем легко восстанавливаются при сравнительно низкой температуре, начиная с 500 °С. Получаемый металл имел вид вязкой губчатой массы, которую затем обрабатывали при 700–800 °С повторной проковкой.

В эпоху первых династий Ур в Месопотамии железо именовали *ан-бар* («небесное железо»). В папирусе Эберса (ранее 1500 г. до н. э.) имеются два упоминания о железе; в одном случае о нем говорится как о металле из города Кэзи (Верхний Египет), в другом – как о металле небесного изготовления (артпет). Древнегреческое название железа, так же как и северокавказское «зидо», связано с древнейшим словом, уцелевшим в латинском языке – *sidereus* («звездный» от *sidus* – «звезда», «светило»). В древности и в средние века семь известных тогда металлов сопоставляли с семью планетами, что символизировало связь между металлами и небесными телами и небесное происхождение металлов. Такое сопоставление стало обычным более 2000 лет назад и постоянно встречается в литературе вплоть до XIX в. Во II в. н. э. железо сопоставлялось с Меркурием и называлось меркурием, но позднее его стали сопоставлять с Марсом и называть марс (*Mars*), что, в частности, подчеркивало внешнее сходство красноватой окраски Марса с красными железными рудами. Староанглийское название железа (до 1150 г.) – *iren*; оно употреблялось наряду с *isern* и *isen* и перешло в средние века. Современное *iron* вошло в употребление после 1630 г. Заметим, что в «Алхимическом лексиконе» Руланда (1612) в качестве одного из старых названий железа приведено слово *Iris*, означающее «радуга» и созвучное *iron*. Ставшее международным, латинское название *Ferrum* принято у романских народов. Оно, вероятно, связано

с греколатинским *fars* («быть твердым»), которое происходит от санскритского *bhars* («твердеть»). Возможно сопоставление и с *ferreus*, означающим у древних писателей «нечувствительный, непреклонный, крепкий, твердый, тяжкий», а также с *ferre* («носить»). Алхимики наряду с *Ferrium* употребляли и многие другие названия, например, *Iris*, *Sarsar*, *Phaulec*, *Minera* и др.

Кобальт. Соединения кобальта (англ. Cobalt, франц. Cobalt, нем. Kobalt) были известны и применялись в глубокой древности. Сохранился египетский стеклянный кувшин, относящийся к XV в. до н. э., окрашенный солями кобальта, а также голубые стекловидные кирпичи, содержащие кобальт. В древней Ассирии, а также в Вавилоне из кобальта изготавливали лазурит – голубую краску, которой обливали керамические изделия. Вероятно, исходным материалом для получения кобальтовых соединений служил тогда цаффер (*Zaffer*) – сапфир, содержащий висмут и кобальт; откуда, по-видимому, и произошли названия красок – сафлор, шафран и др.

В средние века горняки находили вместе с другими рудами кобальтовую «землю», но не знали, что с ней делать. Иногда эта земля была похожа на серебряную руду, но не содержала никакого серебра. Примесь кобальтовой земли к другим рудам мешала выплавке металлов: с образующимся густым дымом (сульфидов и арсенидов) терялась часть выплавляемого металла. Еще в IV в. у Псевдодемокрита и других авторов встречаются слова, означающие дым, образующийся при обжигании руд, содержащих сульфиды мышьяка. В средние века немецкие горняки, очевидно, желая подчеркнуть свойства кобальтовых земель, называли их «кобольд» (или «кобельт»), что означало «подземный гном», «насмешливый дух», «бессовестный плут».

В истории химии принято считать, что металлический кобальт был впервые описан в 1735 г. упсальским профессором Брандтом. В диссертации «О полуметаллах» Брандт указывает, в частности, что получаемый из руд металлический висмут не представляет собой чистого металла, а содержит «кобальтовый корольек» (металлический кобальт). Он же выяснил, что соли кобальта окрашивают стекла в синий цвет. В чистом виде металлический кобальт был получен Берцелиусом.

Никель. Никель (англ., франц. и нем. Nickel) открыт в 1751 г. Однако задолго до этого саксонские горняки хорошо знали руду, которая внешне походила на медную руду и применялась в стекловарении для окраски стекол в зеленый цвет. Все попытки получить из этой руды медь оказались неудачными, в связи с чем в конце XVII в. руда получила название купферникель (*Kupfernickel*), что приблизительно означает «дьявольская руда». Руду эту (красный никелевый колчедан NiAs) в 1751 г. исследовал шведский минералог

Кронштедт. Ему удалось получить зеленый оксид и путем восстановления последнего – новый металл, названный никелем. Когда Бергман получил металл в более чистом виде, он установил, что по своим свойствам металл похож на железо; более подробно никель изучали многие химики начиная с Пруста. Никкел – ругательное слово на языке горняков. Оно образовалось из искаженного Nicolaus – родового слова, имевшего несколько значений. Но главным образом слово Nicolaus служило для характеристики двуличных людей; кроме того, оно обозначало «озорной маленький дух», «обманчивый бездельник» и т.д.

Минералы

Железо:

Альмандин – $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$;
 арсенопирит / мышьяковый колчедан – $\text{Fe}[\text{AsS}]$;
 вивианит – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
 вюстит – Fe_{1-x}O ;
 гематит / красный железняк / железный блеск – Fe_2O_3 ;
 грейгит – Fe_3S_4 ;
 лёллингит / мышьяковистый колчедан – FeAs_2 ;
 лимонит – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 маггемит – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;
 магнетит / магнитный железняк – Fe_3O_4 ;
 оливин – $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$;
 пирит / железный колчедан / серный колчедан – FeS_2 ;
 сидерит – FeCO_3 ;
 халькопирит / медный колчедан – CuFeS_2 ;
 хризолит – $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$.

Кобальт:

Каролит – CuCo_2S_4 ;
 линнеит – Co_3S_4 ;
 кобальтин – CoAsS ;
 сферокобальтит – CoCO_3 ;
 смальтин – CoAs_2 ;
 skutтерудит – $(\text{Co, Ni})\text{As}_3$.

Никель:

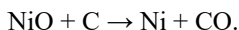
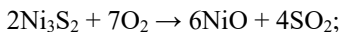
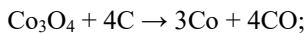
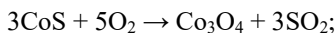
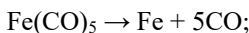
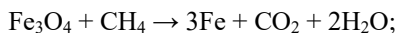
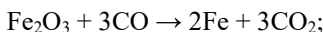
Миллерит / жёлтый никелевый колчедан – NiS ;
 вазсит – NiS_2 ;
 герсдорфит / герсфордит / никелевый блеск – NiAsS ;
 никелин / красный никелевый колчедан – NiAs .

Физические свойства

Все простые вещества представляют собой металлы серебристо-белого цвета.

	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C
Fe	7,874	1538	2862
Co	8,9	1495	2927
Ni	8,908	1455	2730

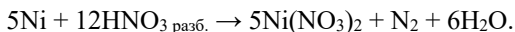
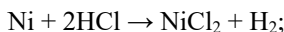
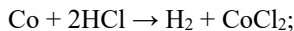
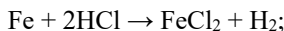
Методы получения



Химические свойства

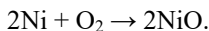
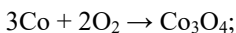
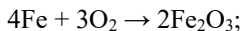
Свойства простых веществ

Растворяются в кислотах-неокислителях и разбавленной HNO_3 :

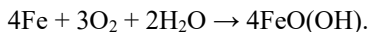


Пассивируются концентрированной H_2SO_4 , HNO_3 , царской водкой, не растворяется в щелочах

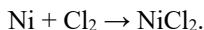
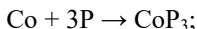
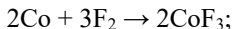
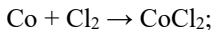
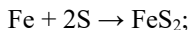
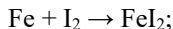
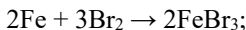
Реагируют с O_2 при нагревании:



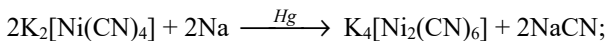
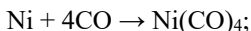
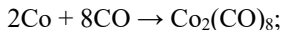
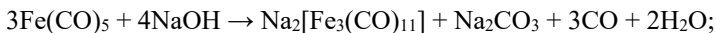
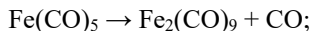
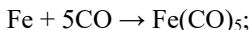
Fe ржавеет:



Реагируют с неметаллами:



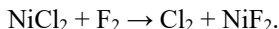
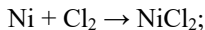
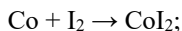
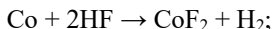
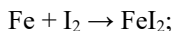
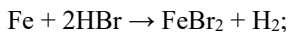
Комплексы в низших степенях окисления



Свойства соединений в степени окисления +2

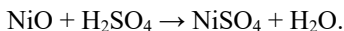
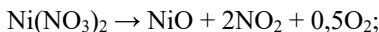
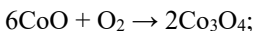
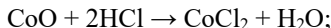
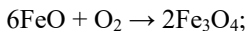
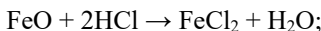
Галогениды:

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ni ²⁺	Жёлто-зеленый	Золотистый	Жёлто-коричневый	Чёрный
Co ²⁺	Розовый	Синий	Зелёный	Чёрный
Fe ²⁺	Белый	Светло-жёлтый	Светло-зелёный	Коричневый

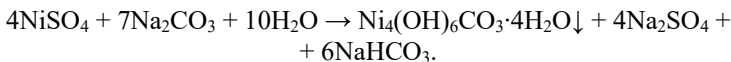
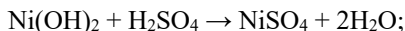
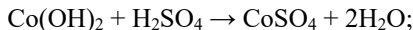
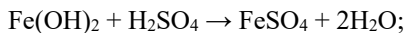
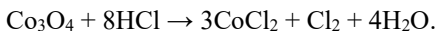
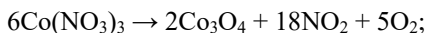
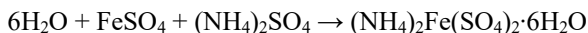
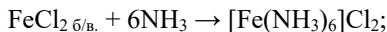


Оксиды и гидроксиды:

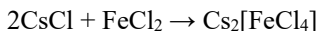
Проявляют преимущественно основные свойства. FeO (нестехиометричен: Fe_{1-x}O, x ∈ [0,05; 0,16]).

**Гидроксиды:**

	Fe(OH) ₂	Co(OH) ₂	Ni(OH) ₂
pK _b	3,9	4,4	4,6

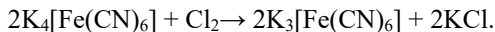
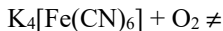
**Смешанные оксиды:****Комплексы железа:**

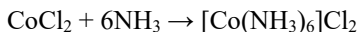
(соль Мора);



(тетраэдр, малоустойчив).

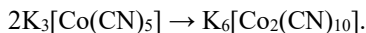
С лигандами сильного поля:



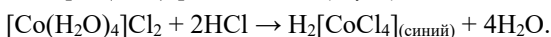
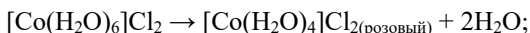
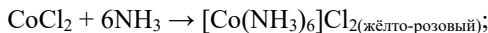
Комплексы кобальта:

[не гидролизуется, но менее устойчив, чем комплекс $\text{Co}(\text{III})$].

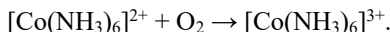
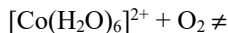
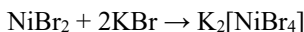
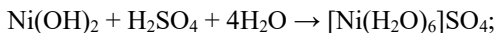
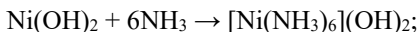
С лигандами сильного поля:



Окраска:



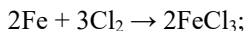
Окисление:

**Комплексы никеля:**

(тетраэдр, лиганды слабого поля);

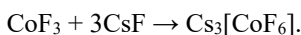
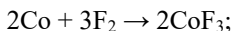


(квадрат, лиганды сильного поля).

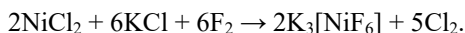
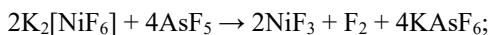
Свойства соединений в степени окисления +3**Галогениды:**

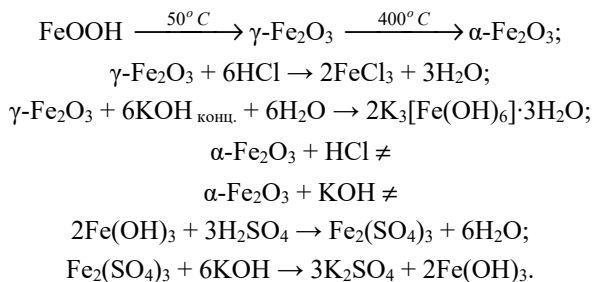
– лёгкий гидролиз.

Для Fe степень окисления +3 устойчива.

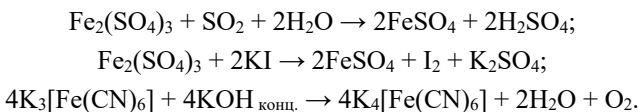


Для Co степень окисления +3 менее устойчива.



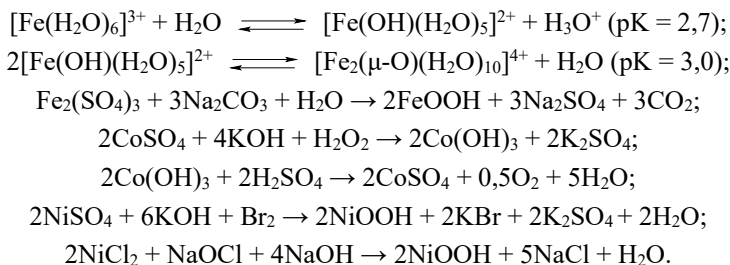
Оксиды и гидроксиды:

Fe(III) является слабым окислителем:

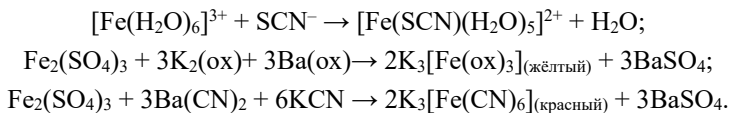


Соединения Fe(III) легко гидролизуются:

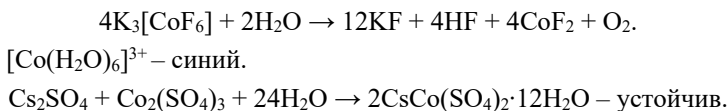
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветен, но в растворах солей образуются и другие комплексы, придающие раствору характерный цвет ржавчины:

**Комплексы:**

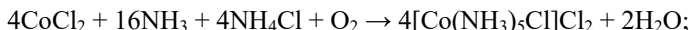
Для железа устойчивы хелатные комплексы и с π -лигандами:

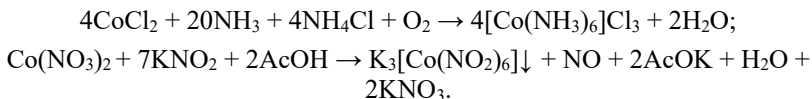


Для кобальта устойчивы комплексы с лигандами сильного поля, среднего поля и F^- :

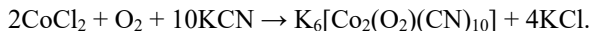
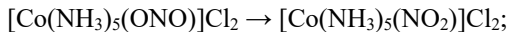
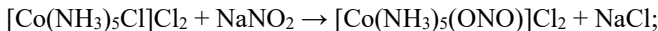


Аммиакаты:





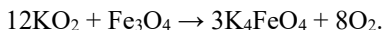
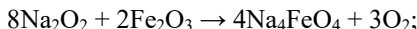
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – соль Фишера.



Цвета некоторых комплексных соединений кобальта:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – жёлтый	<i>цис</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – фиолетовый	<i>фас</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – золотистый
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – красный	<i>транс</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ – зелёный	<i>мер</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – золотистый
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – жёлтый	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]$ – жёлтый	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]$ – оранжевый

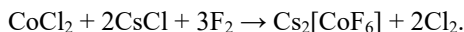
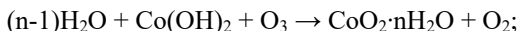
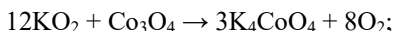
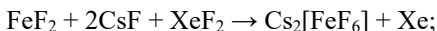
Свойства соединений в степени окисления +4



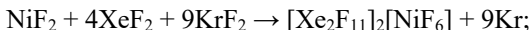
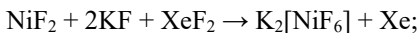
Диспропорционирует:



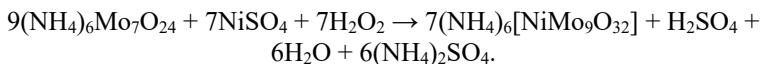
Комплексы:



Фторпроизводные Ni(IV):



Ni^{4+} стабилизируются в гетерополисоединениях:

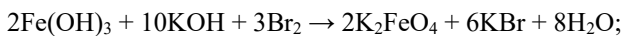


Свойства соединений в степени окисления +5

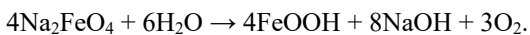
Fe(V) неустойчив.

Свойства соединений в степени окисления +6

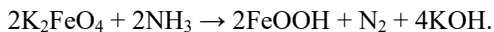
Существуют для Fe:



FeO_4^{2-} стабилен в щелочном растворе:



Fe(VI) является окислителем:



Платиноиды

История открытия

Рутений. Этот металл платиновой группы открыт К.К. Клаусом в Казани в 1844 г. при анализе им так называемых заводских платиновых осадков. Получив из Петербургского монетного двора около 15 фунтов таких остатков, после извлечения из руды платины и некоторых платиновых металлов, Клаус сплавил остатки с селитрой и извлек растворимую в воде часть (содержащую осмий, хром и другие металлы). Нерастворимый в воде остаток он подверг действию царской водки и перегнал досуха. Обработав сухой остаток после дистилляции кипящей водой и добавив избыток поташа, Клаус отделил осадок гидроксида железа, в котором обнаружил присутствие неизвестного элемента по темной пурпурно-красной окраске при растворении осадка в соляной кислоте.

Клаус выделил новый металл в виде сульфида и предложил назвать его рутением в честь России (лат. Ruthenia – Россия). Это название впервые было дано в 1828 г. Озанном одному из мнимо открытых им элементов. По сообщению Озанна, при анализе ниже-тагильской платиновой руды он открыл три платиновых металла: рутений, плуран (сокращение слов платина Урала) и полин (греч. «седой», по цвету раствора). Берцелиус, проверивший анализы Озанна, не подтвердил его открытия. Клаус, однако, полагал, что Озанн получил оксид рутения, и упомянул об этом в своем сообщении 1845 г. По мнению же Завидского, рутений открыт еще ранее (1809) виленским ученым Снядецким, последний предложил наименовать его вестием от имени астероида Веста, открытого в 1807 г.

Родий. Родий был открыт в 1804 г. Волластоном вслед за открытием палладия. Волластон растворял сырую платину в царской водке, затем нейтрализовал избыток кислоты едким натром. Из нейтрального раствора он осадил платину хлористым аммонием, а палладий – цианистой ртутью. Фильтрат, обработанный соляной кислотой для удаления избытка цианистой ртути, был выпарен досуха. Остаток, после обработки алкоголем, представлял собой темно-красный порошок двойной натриевородиевой соли соляной кислоты (хлорид). Из этого порошка при прокаливании его в токе водорода легко получается металл. Слово «родий» произведено от греч. «роза» и «розовый» в соответствии с цветом растворов солей металла в воде.

Палладий. Палладий был найден Волластоном (1803) тоже в сырой платине, в той ее части, которая растворима в царской водке. С открытием палладия связана следующая история. Когда Волластон получил некоторое количество металла, он, не опубликовав сообщения о своем открытии, распространил в Лондоне анонимную рекламу о том, что в магазине торговца минералами Форстера продается новый металл палладий, представляющий собой новое серебро, новый благородный металл. Этим заинтересовался химик Ченевикс. Он купил образчик металла и, ознакомившись с его свойствами, предположил, что металл изготовлен из платины путем ее сплавления со ртутью по методу русского ученого А.А. Мусина-Пушкина. Ченевикс высказал свое мнение в печати. В ответ на это анонимный автор рекламы объявил, что он готов выплатить 20 фунтов стерлингов тому, кто сумеет искусственно приготовить новый металл. Естественно, что ни Ченевикс, ни другие химики не смогли этого сделать. Через некоторое время Волластон сообщил официально, что он автор открытия палладия и описал способ его получения из сырой платины. Одновременно он сообщил об открытии и свойствах еще одного платинового металла – родия. Слово «палладий» (Palladium) Волластон произвел от названия малой планеты Паллады (Pallas), открытой незадолго до этого (1801) немецким астрономом Ольберсом.

Осмий. Осмий был открыт Теннантом в 1804 г. при исследовании им нерастворимой в царской водке части сырой платины, являющейся, как это было выяснено позднее, сплавом осмия с иридием – осмиридием (Osmiridium). Предшественником Теннанта в изучении этого сплава был Колле-Дескотиль, подозревавший существование в нем нового металла, стойкого по отношению к царской водке и обнаруживающегося, в частности, по черному дыму, образующемуся при растворении сплава в царской водке. В 1803–1804 гг. Фуркруа и Вокелен, наблюдавшие выделение черного дыма при растворении платины в царской водке, пришли к заключению, что в нерастворимом остатке присутствует новый металл. Они дали ему название «птен» (Ptene) от греч. «крылатый», «окрыленный». Теннант разделил осмиридий на два металла – осмий (Osmium) и иридий (Iridium). Название «осмий» дано в связи с тем, что растворение щелочного сплава осмиридия в воде или кислоте сопровождается стойким запахом, похожим на запах хлора или редьки, раздражающим горло.

Иридий. В самом начале XIX в. химики-аналитики разных стран заинтересовались сырой платиной, подозревая, что в ней содержатся новые элементы. Волластон исследовал растворимую в царской водке часть сырой платины и открыл палладий (1803). Одновременно Дескотиль, Фуркруа и Вокелен занялись изучением нерастворимой в

царской водке части сырой пластины. Сплавив ее с едким кали, они получили частично растворимые в воде соединения неизвестных металлов, но идентифицировать их они не смогли. Теннант пошел тем же путем, и в 1804 г. ему удалось выделить два новых металла – осмий и иридий. Название «иридий» произведено от греч. «радуга» и «отливающий цветами радуги», так как соединения нового металла (хлориды) оказались окрашенными в различные красивые цвета.

Платина. Платина (англ. Platinum, франц. Platine, нем. Platin), вероятно, была известна еще в древности. Первое описание платины как металла весьма огнестойкого, который можно расплавить лишь с помощью «испанского искусства», сделал итальянский врач Скалигер в 1557 г. По-видимому, тогда же металл получил и свое название «платина». Оно отображает пренебрежительное отношение к металлу, как мало к чему пригодному и не поддающемуся обработке. Слово «платина» произошло от испанского названия серебра – «плата» (Plata) и представляет собой уменьшительную форму этого слова, которое по-русски звучит, как «серебрецо», «серебришко» (по Менделееву – «серебрец»). Интересно отметить, что слово «платина» созвучно русскому «плата» (платить, оплата и пр.) и близко ему по смыслу.

Более подробно платину описал в 1748 г. де Уоллоа – испанский математик, мореплаватель и торговец. Начиная со второй половины XVIII в. платиной, ее свойствами, методами переработки и использования стали интересоваться многие химики-аналитики и технологи, в том числе и ученые Петербургской академии наук.

Минералы

Рутений: Сопутствует платине и минералам группы осмистого иридия.

Родий: Встречается как примесь в минералах группы осмистого иридия.

Палладий: В редких случаях встречается в самородном виде, в основном является примесью в других минералах.

Осмий: Осмистый иридий – природный сплав осмия (21–49,3 %) и иридия.

Иридий: Осмистый иридий – природный сплав осмия (21–49,3 %) и иридия.

Платина: Сперрилит – PtAs_2 . Самородная платина – (75–92 %)Pt + (<20 %)Fe + иридий, палладий, родий, осмий.

Физические свойства

Все простые вещества представляют собой серебристые тяжелые металлы.

	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C
Ru	12,45	2334	4150
Rh	12,41	1964	3695
Pd	12,023	1554,9	2963
Os	22,59	3033	5012
Ir	22,56	2446	4130
Pt	21,45	1768,3	3825

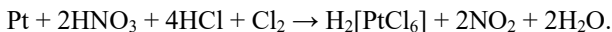
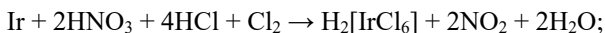
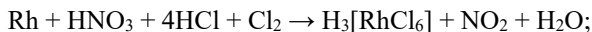
Методы получения

Аффинаж из смеси металлов:

Соединения Pd выделяют в виде $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ путём растворения в HNO_3 :



Растворение Pt, Ph, Ir в царской водке с Cl_2 :

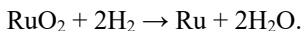
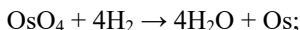
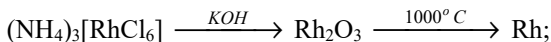
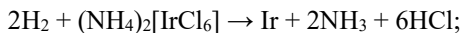
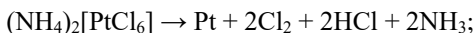
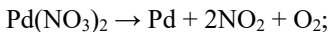


Осаждение $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Осаждение $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ из спиртового раствора.

Щелочное окисление Ru, Os, восстановление спиртом до RuO_2 .

Выделение металлов:



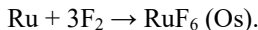
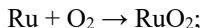
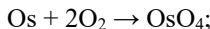
Химические свойства

Платиноиды имеют различные свойства по группам, поэтому дальше будем рассказывать о каждой группе в отдельности.

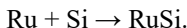
Ru, Os**Свойства простых веществ**

Не растворяются в кислотах и щелочах.

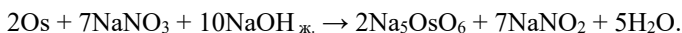
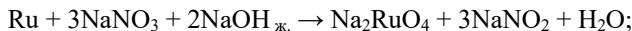
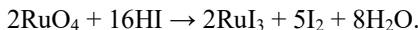
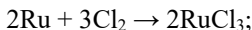
Реакции с O_2 и F_2 :



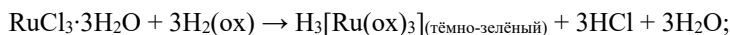
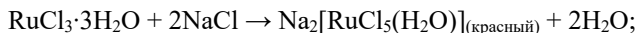
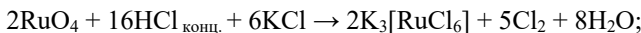
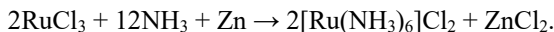
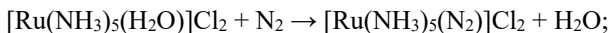
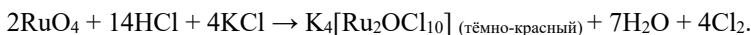
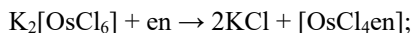
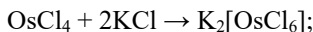
При $t > 1000^\circ C$ реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B.

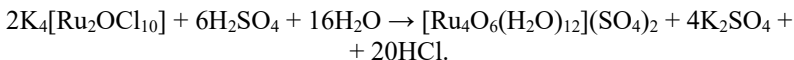
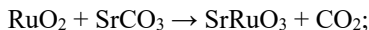
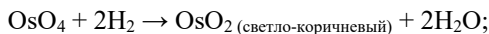


Окисление в щелочном расплаве:

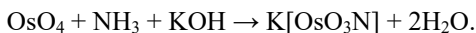
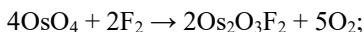
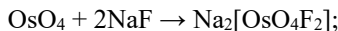
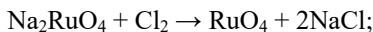
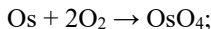
**Свойства соединений в степени окисления +2 и +3**

Комплексы Ru, Os(III) – низкоспиновые октаэдры:

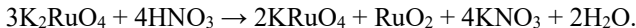
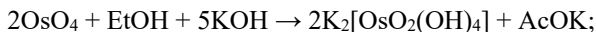
**Комплексы Ru(II):****Свойства соединений в степени окисления +4****Галогениды:****Оксиды:**



Свойства соединений в степени окисления +6, +7, +8

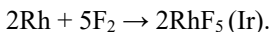
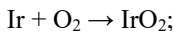
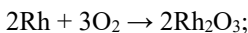


Соединения Ru и Os в высших степенях окисления являются окислителями:



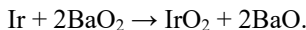
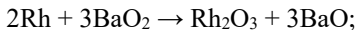
Rh, Ir

Свойства простых веществ

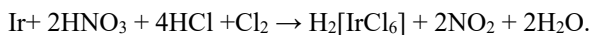


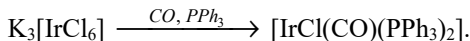
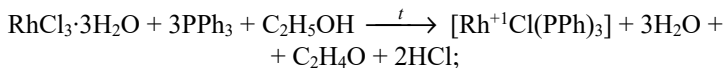
Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах.

Щелочное окисление:

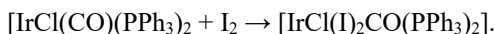
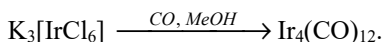
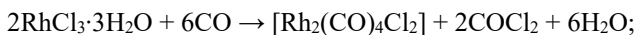
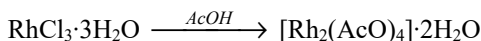


Растворение в кислой среде:

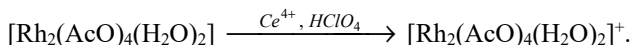
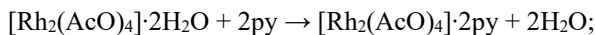


Свойства соединений в степени окисления от 0 до +1

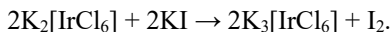
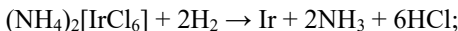
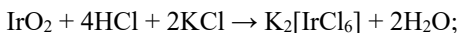
Комплексы Rh(I), Ir(I) квадратные, легко окисляются ($d^8 \rightarrow d^6$).

**Карбонилы:****Свойства соединений в степени окисления +2**

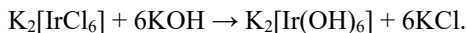
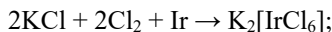
– комплексы Rh^{2+} биядерные;

**Соединения в степени окисления +4**

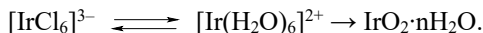
IrO_2 – единственный оксид Ir.

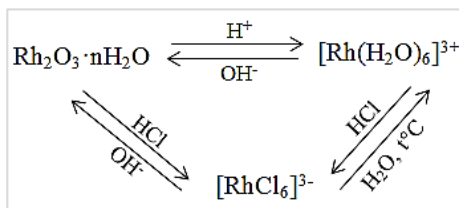
Комплексы:

Rh(IV) – сильный окислитель, Ir(IV) – слабый:

**Свойства соединений в степени окисления +3**

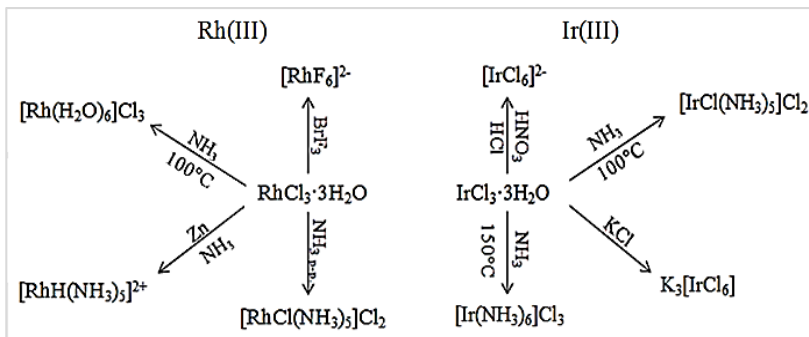
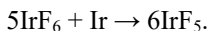
Наиболее устойчивы для Rh, Ir. Известны все MAl_3 и Rh_2O_3 .



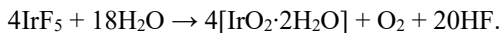
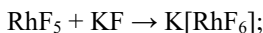
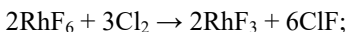
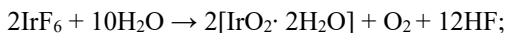
**Комплексы:**

Все октаэдрические низкоспиновые, кинетически и термодинамически стабильны.

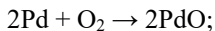
Комплексы Rh(III) и Ir(III):

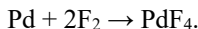
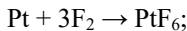
**Свойства соединений в степени окисления +5 и +6**

Ir(VI) и Rh(VI) – сильные окислители:



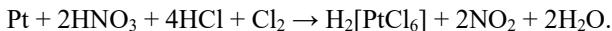
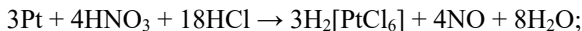
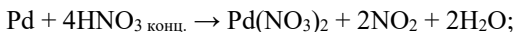
RhF₅, IrF₅ – тетрамеры.

Pd, Pt**Свойства простых веществ**



Не растворяются в кислотах-неокислителях и щелочах.

Взаимодействуют с кислотами-окислителями:

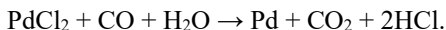
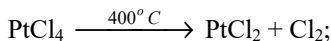
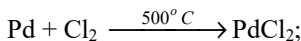


Растворяют H_2 .

Свойства соединений в степени окисления +2

Галогениды:

Известны все MHal_2 , кроме PtF_2 .

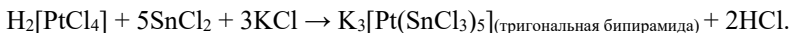
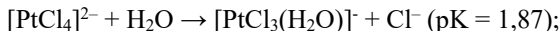
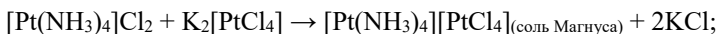


Оксиды:

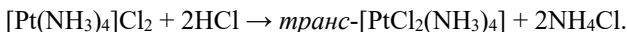
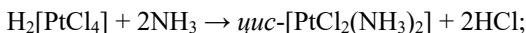


Комплексы:

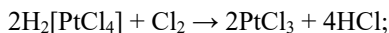
Почти все имеют квадратное строение:

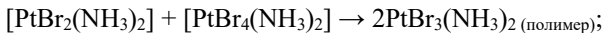
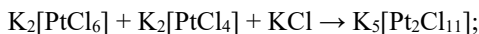
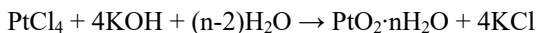


Транс-влияние:

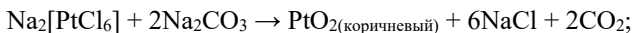
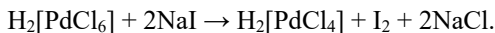
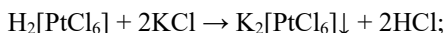
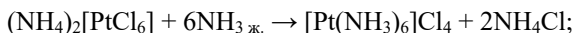
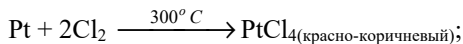
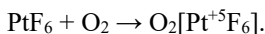


Свойства соединений в степени окисления +3 и +4



Комплексы:**Свойства соединений в степени окисления +4****Окисление:**

(n = 2 – оранжевый);

**Галогениды (комплексные):****Свойства соединений в степени окисления +5 и +6****Некоторые именные соли платины:**

<i>Цис</i> -[PtCl ₄ (NH ₃) ₂] – соль Клеве	<i>Цис</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] – соль Пейроне
<i>Транс</i> -[PtCl ₄ (NH ₃) ₂] – соль Жерара	<i>Транс</i> -[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₂] – хлорид второго основания Рейзе
[Pt(NH ₃) ₄][PtCl ₄] – зелёная соль Магнуса	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ – хлорид первого основания Рейзе
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)] – соль Цейзе	[Pt(NH ₃) ₄](OH) ₂ – первое основание Рейзе

11 группа

История открытия

Медь. Медь (англ. Copper, франц. Cuivre, нем. Kupfer) – один из первых металлов, которые человек стал применять для технических целей. Латинское название меди Cuprum (древн. Aes cuprium, Aes cuprium) произошло от названия острова Кипр, где уже в III в. до н. э. существовали медные рудники и производилась выплавка меди. Второе латинское название меди Aes (санскр. ayas, готское aiz, герм. erz, англ. ore) означает руда или рудник. Сторонники индогерманской теории происхождения европейских языков производят русское слово медь (польск. miedz, чешск. med) от древненемецкого smida (металл) и Schmied (кузнец, англ. Smith). Конечно, родство корней в данном случае несомненно, однако, по нашему мнению, оба эти слова произведены от греч. «рудник», «копь» независимо друг от друга. От этого слова произошли и родственные названия – «медаль», «медальон» (франц. medaille).

Серебро. Серебро (англ. Silver, франц. Argent, нем. Silber) стало известно значительно позднее золота, хотя и оно тоже встречается иногда в самородном состоянии. С древнейших времен серебро применялось в качестве монетного сплава (900 частей серебра и 100 частей меди). Европейские народы познакомились с серебром около 1000 г. до н. э. Еще в эллинистическом Египте, а вероятно, и раньше серебро часто называли луной и обозначали знаком луны (чаще – растущей после новолуния). В алхимический период это название серебра было широко распространенным. Наряду с ним и с обычным лат. argentum существовали и тайные названия, например, Sidia (id est Luna), terra fidelis, terra coelestis и т.д.

Золото. Золото (англ. Gold, франц. Or, нем. Gold) – один из семи металлов древности. Обычно считают, что золото было первым металлом, с которым познакомился человек еще в эпоху каменного века благодаря его распространению в самородном состоянии. Особые свойства золота – тяжесть, блеск, неокисляемость, ковкость, тягучесть – объясняют, почему его стали использовать с самых древнейших времен главным образом для изготовления украшений и отчасти – оружия. Золото, из которого сделаны древнейшие украшения, нечисто, в нем содержатся значительные примеси серебра, меди и других металлов. Лишь в VI в. до н. э. в Египте появилось практически чистое

золото (99,8 %). В эпоху Среднего царства началась разработка нубийских месторождений золота (Нубия, или Эфиопия древности). Отсюда произошло и древнеегипетское название золота – *нуб* (Nub). Золото как наиболее драгоценный металл служило издавна меновым эквивалентом в торговле, в связи с чем возникли способы изготовления золотоподобных сплавов на основе меди. Эти способы получили широкое развитие и распространение и послужили основой возникновения алхимии. Главной целью алхимиков было найти способы превращения (трансмутации) неблагородных металлов в золото и серебро. Латинское (этрускское) название золота *аурум* (Aurum, древнее *ausom*) означает «желтое». Слово это хорошо сопоставляется с древнеримским *аурога* или *ausosa* («утренняя заря», «восточная страна», «восток»).

Минералы

Медь:

Азурит – $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$;
 бирюза – $\text{CuAl}_6(\text{OH})_2[\text{PO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
 борнит / пурпур медный – Cu_5FeS_4 ;
 диоптаз – $\text{Cu}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 ковеллин – CuS ;
 халькопирит / медный колчедан – CuFeS_2 ;
 куприт – Cu_2O ;
 малахит – $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$;
 псевдомалахит – $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$;
 тенорит – CuO ;
 самородная медь – Cu ;
 халькантит – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
 халькозин / медный блеск – Cu_2S .

Серебро:

Акантит / аргентит / серебряный блеск – Ag_2S ;
 кераргирит – AgCl ;
 прустит – Ag_3AsS_3 ;
 электрум – $\text{Au} \cdot \text{Ag}$.

Золото:

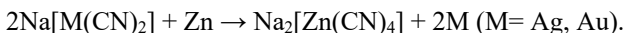
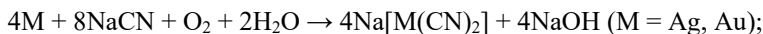
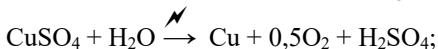
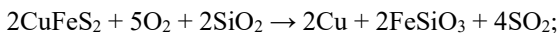
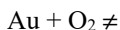
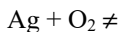
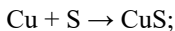
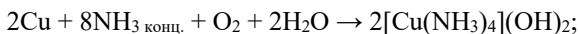
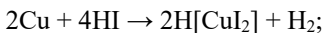
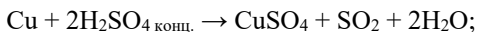
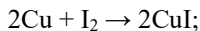
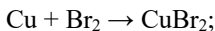
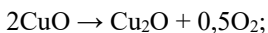
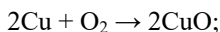
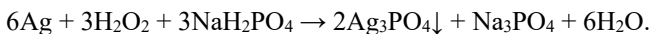
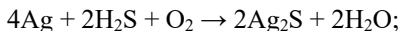
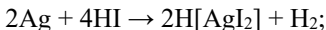
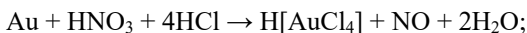
Золото встречается в основном в самородном виде.

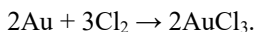
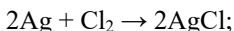
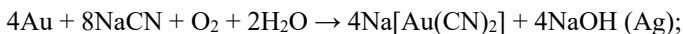
Окраска пламени соединениями элементов

Соли меди окрашивают пламя горелки в зеленый цвет.

Физические свойства

	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	Цвет
Cu	8,96	1084,62	2562	Золотисто-розовый
Ag	10,49	961,78	2162	Серебристо-белый
Au	19,3	1064,18	2970	Жёлтый (золотой)

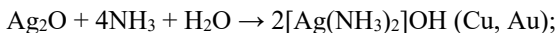
Методы получения**Химические свойства****Свойства простых веществ****Окисление Ag в кислой среде:****Au окисляется сильными окислителями:**

Растворение в цианидах:**Свойства соединений в степени окисления +1**

Степень окисления +1 является наиболее устойчивой для Ag.

Оксиды:

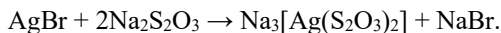
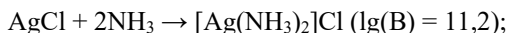
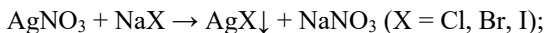
Гидроксиды неустойчивы:



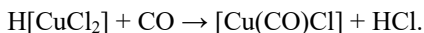
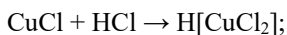
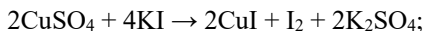
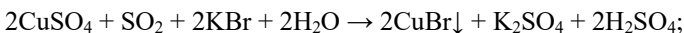
Соли Au^+ и Cu^+ неустойчивы и диспропорционируют



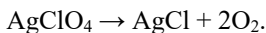
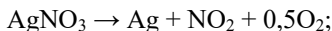
Соли Ag^+ плохо растворимы, кроме AgF , AgNO_3 , AgClO_4 и AgCH_3COO . AgCl – белый, AgBr – светло-желтый, AgI – желтый.



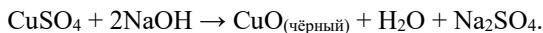
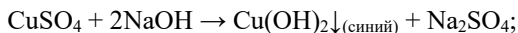
Галогениды $\text{Cu}(\text{I})$ растворимы за счет комплексообразования:



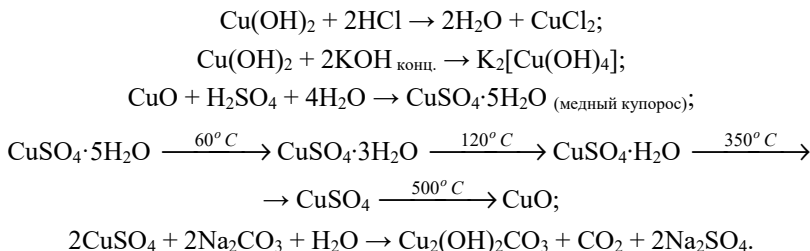
Кислородные соли Ag^+ :

**Свойства соединений в степени окисления +2**

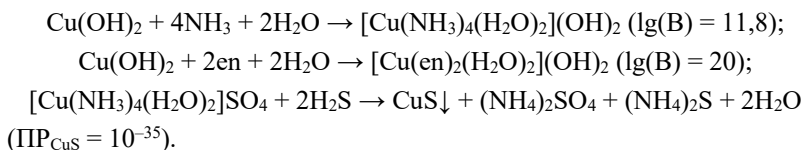
Степень окисления +2 является самой устойчивой для Cu.

Оксиды и гидроксиды:

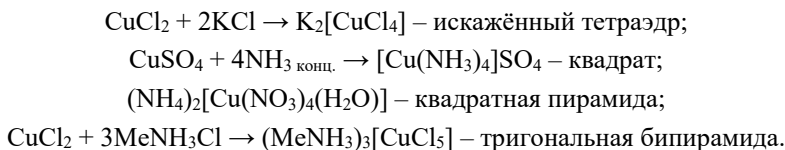
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ амфотерен, $\text{pK}_a = 10$, $\text{pK}_b = 7$.



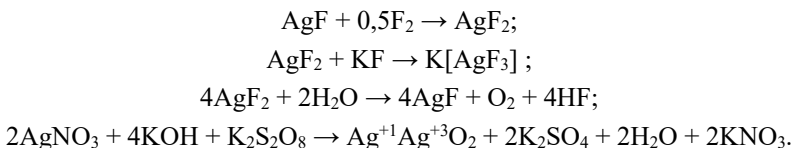
Комплексы Cu(II):



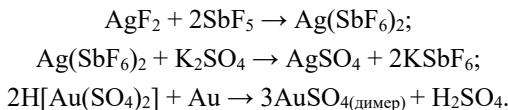
Геометрия комплексов:



Для Ag и Au:

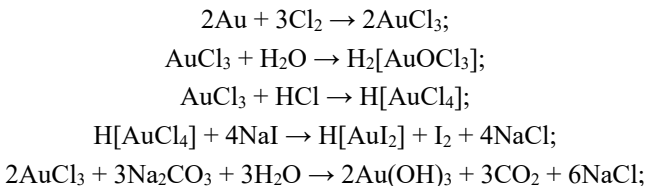


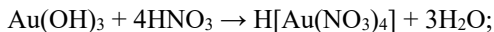
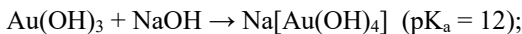
Соли Ag(II) и Au(II):



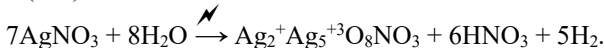
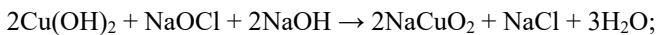
Свойства соединений в степени окисления +3

Степень окисления +3 является устойчивой для Au.

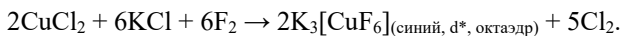




Соединения Ag и Cu:



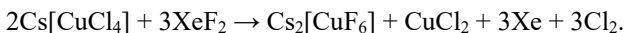
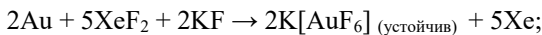
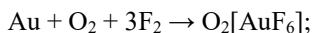
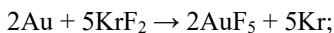
Фторокомплексы:



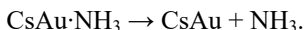
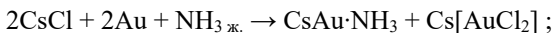
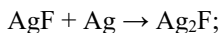
Гетерополисоединения:



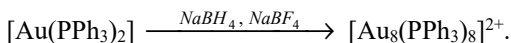
Высшие степени окисления



Существуют степени окисления меньше +1, в том числе и отрицательные



Кластеры Au



Кластеры Au хорошо образуются с лигандами, содержащими Р или S.

12 группа

История открытия

Цинк. Сплав меди с цинком – латунь – был известен еще до начала нашей эры, но металлического цинка древние люди не знали. О латуни упоминают многие авторы, в том числе Аристотель, который рассказывает о производстве латуни в стране моссинеков, откуда пошло немецкое название латуни – Messing. Из минералов, содержащих цинк, в первую очередь следует упомянуть галмей (карбонат цинка), из которого прокаливанием получали помфолкс – тонкий пылевидный оксид цинка, известный древним и средневековым металлургам в виде белого дыма, образующегося при некоторых металлургических операциях. Производство латуни в древнем мире восходит, вероятно, ко II в. до н. э., в Европе (во Франции) оно началось около 1400 г.; французские гугеноты в дальнейшем распространили это производство в Германии и в других странах.

Что же касается производства металлического цинка, то есть основания полагать, что оно зародилось в Индии около XII в.; в Европу в XVI–XVIII вв. ввозился индийский и китайский цинк под названием калаем (Calaem). Состав соединений цинка оставался неизученным вплоть до XVIII в., хотя некоторые из них, например, белый купорос (сульфат цинка), использовали для получения латуни, добавляя к расплаву меди вместе с порошком угля. В 1721 г. саксонский металлург Генкель (учитель Ломоносова) более подробно описал цинк и его некоторые минералы и соединения. Насчет происхождения слова «цинк» существует несколько предположений. Некоторые считают, что оно связано с персидским *ченг* (Tschang), хотя это название означает не только цинк, а вообще камни. Руланд (1612) определяет цинк как металлический марказит (металлическую материю), представляющий собой смесь из четырех металлов. По менее правдоподобной версии название «цинк» произошло от древнегерманского *цинко* (означающего, в частности, бельмо на глазу) или средневекового германского *цинке* (Zinke).

Кадмий. Металл кадмий, получивший свое название от древней кадмии, был открыт в 1817 г. Штомейером. Интересна история этого открытия. Окружной врач Ролов ревизовал аптеки своего округа и в некоторых аптеках вблизи Магдебурга обнаружил оксид цинка, внешний вид которого позволял заподозрить, что он содержит мышьяк:

действительно, при действии сероводорода на кислый раствор этого оксида цинка появлялся желтый осадок. Продажа этого препарата, вырабатываемого на фабрике Германа в Шенебеке, была запрещена. Владельцу фабрики это, естественно, не понравилось. Он сделал проверочные анализы своего оксида цинка, не обнаружил в нем никакого мышьяка и сообщил об этом Ролову и властям. От Германа потребовали образцы для анализа и послали их в Геттинген профессору Штомейеру, который был тогда генеральным инспектором аптек провинции Ганновер. Штомейер прокалил оксид цинка, имевший блестящий серый цвет, и увидел, что он пожелтел. На фабрике в Шенебеке это явление ему объяснили тем, что в цинке, мол, содержится небольшая примесь железа. Штомейер не удовлетворился этим объяснением и, произведя полный анализ препарата, обнаружил в нем новый металл, легко отделяемый от цинка с помощью сероводорода. Он назвал новый металл кадмием, так как нашел его в результате прокаливания *cadmia furnacum*, и в 1818 г. опубликовал подробные данные о новом металле. Приоритет Штомейера оспаривал Ролов, тоже сделавший анализ продажного оксида цинка, но его претензии были отвергнуты. Независимо от Штомейера, но позднее его, кадмий был открыт Керстеном, который назвал металл мелинумом (*melinus* – «желтый, как айва») из-за цвета осадка при действии сероводорода. В 1821 г. Джон предложил именовать кадмий клапротиум (*Klaprothium*), а Гильберт – юнонием (*Junonium*), но общее признание завоевало название «кадмий».

Ртуть. Ртуть (англ. Mercury, франц. Mercure, нем. Quecksilber) входит в число семи металлов древности. Она была известна, по крайней мере, за 1500 лет до н. э., уже тогда ее умели получать из киновари. Ртуть употребляли в Египте, Индии, Месопотамии и Китае; она считалась важнейшим исходным веществом в операциях священного тайного искусства по изготовлению препаратов, продлевающих жизнь и именуемых пилюлями бессмертия. В IV–III вв. до н. э. о ртути как о жидком серебре (от греч. «вода» и «серебро») упоминают Аристотель и Теофраст. Позднее Диоскорид описал получение ртути из киновари путем нагревания последней с углем. Ртуть считали основой металлов, близкой к золоту, поэтому называли меркурием (*Mercurius*), по имени ближайшей к Солнцу (золоту) планеты Меркурий. С другой стороны, полагая, что ртуть представляет собой некое состояние серебра, древние люди именовали ее жидким серебром (откуда произошло лат. *Hydrargirum*). Происхождение русского и славянских названий металла неясно.

Минералы

Цинк:

Вюрцит / сфалерит / цинковая обманка – ZnS
 смитсонит – ZnCO_3 ;
 цинкит – ZnO .

Кадмий:

У кадмия есть несколько минералов, но месторождений они не образуют, например:

Гринокит – CdS ;
 отавит – CdCO_3 ;
 монтепонит – CdO .

Ртуть:

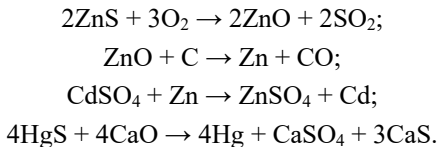
Каломель – Hg_2Cl_2 ;
 киноварь – HgS ;
 самородная ртуть – Hg .

Физические свойства

Все простые вещества представляют собой серебристые металлы. Цинк и кадмий при нормальных условиях находятся в твёрдом состоянии, ртуть в жидком.

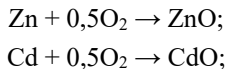
	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C
Zn	7,14	419,53	907
Cd	8,65	321,07	767
Hg	13,534	–38,8290	356,73

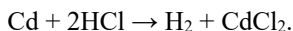
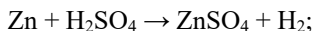
Методы получения



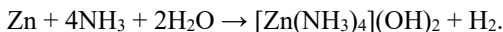
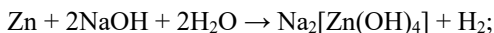
Химические свойства

Свойства простых веществ

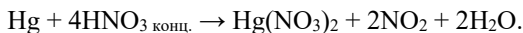




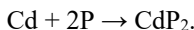
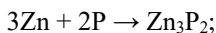
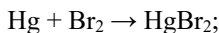
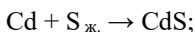
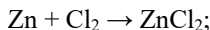
Zn растворяется с образованием комплексов:



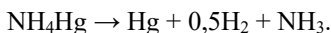
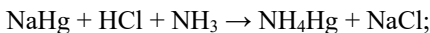
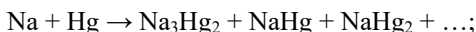
Zn, Cd, Hg окисляются в кислой среде:



Zn, Cd, Hg реагируют с халькогенами и галогенами:

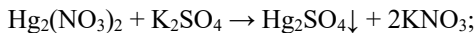
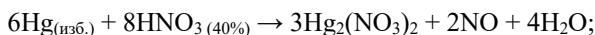


Hg образует амальгамы:

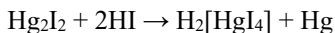
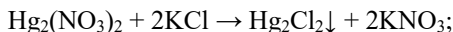


Zn, Cd образуют аналоги: NaZn_{13} , BaCd_{11} , CaZn_5 , MgCd_3 .

Свойства ртути в степени окисления +1



Галогениды:



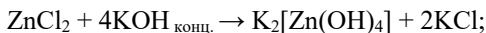
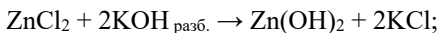
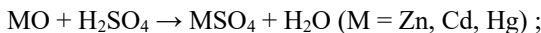
(комплексы $\text{Hg}(\text{I})$ неустойчивы).

$\text{Hg}(\text{I})$ – окислитель в кислой среде:

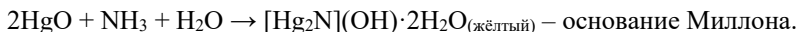
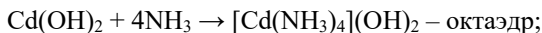
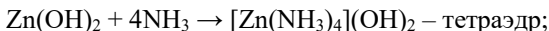


Свойства соединений в степени окисления +2

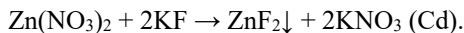
Оксиды и гидроксиды:



Растворение в NH_3 :

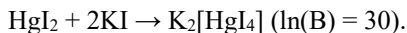
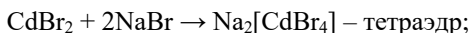
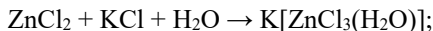


Галогениды:

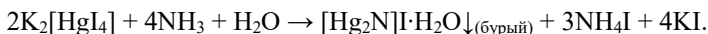


Остальные галогениды получают прямым синтезом.

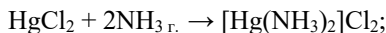
Комплексные галогениды:



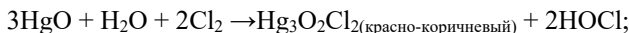
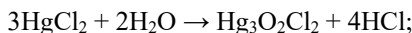
$\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ – реактив Несслера.



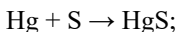
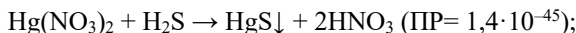
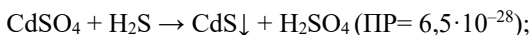
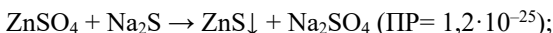
Аммиачные комплексы $\text{Hg}(\text{II})$:

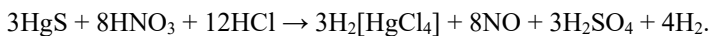
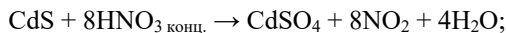
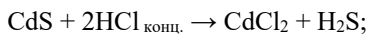
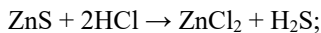


Оксокомплексы $\text{Hg}(\text{II})$:

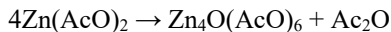


Сульфиды:





Полиядерные комплексы:



(строение аналогично $\text{Be}_4\text{O}(\text{AcO})_6$).

Цвета некоторых соединений элементов 12 группы

	F^-	Cl^-	Br^-
Zn^{2+}	Бесцветный	Белый	Белый
Cd^{2+}	Бесцветный	Бесцветный	Бледно-жёлтый
Hg^+	Светло-жёлтый	Белый	Светло-жёлтый
Hg^{2+}	Белый	Бесцветный	Бесцветный
	I^-	O^{2-}	S^{2-}
Zn^{2+}	Белый	Белый	Белый
Cd^{2+}	Бесцветный	Красно-бурый или бесцветный	Жёлтый
Hg^+	Жёлтый	-	Чёрный
Hg^{2+}	Красный или жёлтый	Красный или жёлтый	Ярко-красный или чёрный

Литература

1. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
2. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Академия, 2007. – 352 с.
3. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Академия, 2007. – 400 с.
4. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. Т. 1 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 607 с.
5. Гринвуд Н. Химия элементов: в 2 т. Т. 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 670 с.
6. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 1. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 320 с.
7. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 2. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 338 с.
8. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 3. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 392 с.
9. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 4. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 447 с.
10. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 5. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1985. – 360 с.
11. Руководство по неорганическому синтезу: В 6 томах. Т. 6. Пер. с нем. / ред. Г. Брауэра. – М.: Мир, 1986. – 360 с.
12. Housecroft C.E., Sharpe A.G. Inorganic Chemistry. – London: Pearson, 2012.



Мещеряков Николай Вадимович

Студент 5 курса химического факультета МГУ. Победитель школьных и студенческих всероссийских олимпиад. Старший лаборант СУНЦ МГУ. Основная работа – преподавание олимпиадной химии школьникам 10–11 классов и создание задач для олимпиад.



Старых Сергей Алексеевич

Студент 5 курса химического факультета МГУ, создатель Проектной химической олимпиады, педагог дополнительного образования ГБОУ Школы № 117. Инженер химического факультета МГУ, старший лаборант ИОХ РАН, администратор отдела дополнительного образования и проектов опережающего развития ГАОУ ЦПМ. Основное занятие – преподавание олимпиадной химии школьникам 7–9 классов, организация и проведение мероприятий, направленных на популяризацию химического эксперимента.

МЕЩЕРЯКОВ Николай Вадимович
СТАРЫХ Сергей Алексеевич

СПРАВОЧНИК ОЛИМПИАДНИКА.
ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-издательский центр «Луч»
и редакция журнала «Самообразование»
Свидетельство о регистрации средств массовой информации в
Комитете РФ по печати № 015159 от 06 августа 1996 г.

сайт <https://internat.msu.ru/>
для переписки: Mr.Logic@list.ru
сайт www.logicae.ru



Гарнитура Times New Roman

Подписано к печати 29 ноября 2021 года.

Формат 60х90/16, объем 11,75 п.л., тираж 300 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru