

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА Р-ЭЛЕМЕНТОВ. ЭЛЕМЕНТЫ IIIA – VA ГРУПП

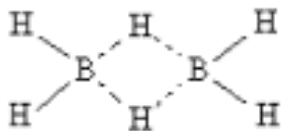
ЭЛЕМЕНТЫ IIIA ГРУППЫ

Общая характеристика элементов IIIA группы на основе их электронной структуры, их характерные степени окисления. Физические свойства бора и алюминия.

Свойства	${}^5\text{B}$	${}^{13}\text{Al}$	${}^{31}\text{Ga}$
Атомная масса	10.811	26.092	69.72
Электронная конфигурация*	2s ² 2p ¹	3s ² 3p ¹	4s ² 4p ¹
r (ат), нм	0.081	0.118	0.126
R (иона +3), нм	0.027	0.0535	0.062
Энергия ионизации, эВ	8.2981	5.9858	5.998
Относительная электроотрицательность	2.01	1.47	1.82
Возможные степени окисления	+3, -3	+3	+1, +2, +3
% (распространненность в природе)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
Агрегатное состояние (н. у.)	Т В Е Р Д Ы Е В Е Щ Е С Т В А		
Цвет	серый	серебристый	серебристо-белый
T пл, С	2300	660	29.78
T кип, С	3658	2467	2403
Плотность, г/см ³	2.34	2.70	5.90

Бор – типичный неметалл

Элементарный бор существует в кристаллической и аморфной формах. Кристаллический бор – полупроводник; с повышением температуры его электропроводность возрастает, в отличие от металлов. Бор образует с водородом ряд летучих соединений – боранов, при комнатной температуре диборан B_2H_6 и тетраборан B_4H_{10} газообразны, более тяжелые – жидкости, самовоспламеняющиеся на воздухе. У боранов очень высокая теплота сгорания (у B_2H_6 выделяется 2025 кДж/моль, а у C_2H_6 – всего лишь 1425 кДж/моль). Поэтому все они и их производные испытаны в качестве ракетных топлив. Основные препятствия для такого применения – самовоспламеняемость и очень высокая токсичность. Уникальная особенность строения боранов – многоцентровые связи. Водород в них формально двухвалентный, а бор в пента- и декаборане – пентавалентный, хотя у него, как элемента второго периода, есть только 4 орбитали (1s и 3p).



Структурная формула диборана

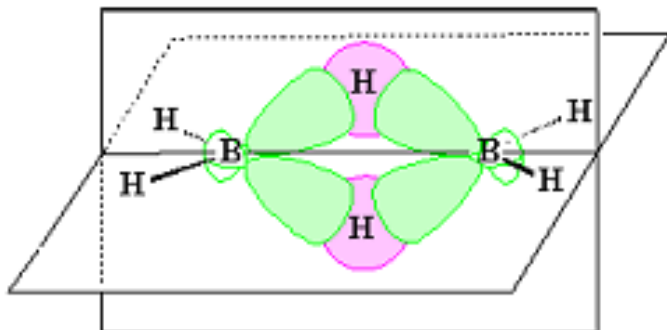
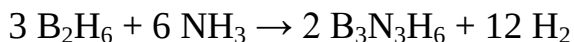
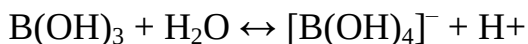


Схема распределения электронов по орбиталям в трехцентровых связях диборана [3]

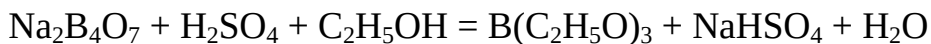
Соединения бора с азотом (1:1) оказываются аналогами углерода. Вещество состава BN (нитрид бора) существует в двух модификациях: “белый графит” и “боразон” или “эльбор”, по твердости равный алмазу. Совершенно одинаковы и соответствующие кристаллические решетки веществ, только у нитрида бора каждые два атома углерода заменены парой атомов азота и бора. Боразон сохраняет свою твердость при температуре до 2000⁰С, алмаз на воздухе сгорает при 800⁰С. Особенно интересными оказались свойства соединения В₃Н₃Н₆. Вещество, названное боразолом, – электронный и химический аналог бензола.



Гидроксид бора (борная кислота) проявляет свойства слабой кислоты ($K = 6 \cdot 10^{-10}$), причем не из-за отщепления протонов, а благодаря присоединению гидроксида:



Борная кислота легко образует эфиры со спиртами, причем с диолами – даже в водных растворах.



Наиболее широко применяется натриевая соль – бура (декагидрат тетрабората натрия):

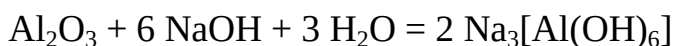
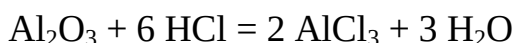


Для бора характерны также соединения с мостиковыми пероксидными связями, например пероксоборат $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В его кристаллах есть анионы:

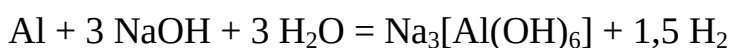
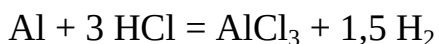
$[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$. Технический продукт содержит до 10,4% “активного кислорода”, определяемого, как и в перексиде водорода. На основе пероксоборатов производят отбеливатели, “не содержащие хлор”, типа “персиль”, “персоль” и др.

Алюминий

Промышленный способ получения алюминия электролизом расплава разработан в 1886 г. независимо американцем Ч.М.Холлом (1863-1914) и французом П.Эру (1863-1914) (совпадение дат – не опечатка!). Металлический алюминий используют для тонких отражающих покрытий (оптические зеркала, теплоизолирующие полимерные пленки), в пленочных и электролитических конденсаторах, в качестве важнейшего компонента твердых ракетных топлив (до 20%), для электрических проводов, как конструкционный материал, прежде всего в авиации. Работающий на околоземной орбите телескоп-рефлектор “Хаббл” массой более 12 т использует главное стеклянное зеркало диаметром 2,4 м, покрытое слоем алюминия толщиной $7 \cdot 10^{-6}$ см (70 нм), с защитным слоем фторида магния толщиной 25 нм. Металлический индий также используют для производства зеркал. На воздухе алюминий быстро покрывается пленкой оксида толщиной 10^{-5} мм, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Однако в кислых и щелочных водных растворах, не содержащих кислорода, алюминий реагирует с водой как весьма активный металл. Кислота или щелочь нужна в начале процесса для растворения оксидной пленки:

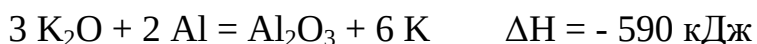
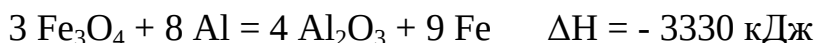
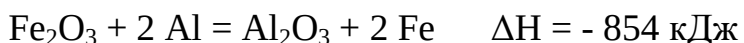


Далее алюминий реагирует с кислотой и щелочью как амфотерный металл и с водой – как активный металл (стандартный потенциал -1,66 В):

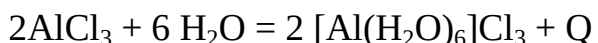


Эту особенность нужно учитывать при использовании алюминия для получения водорода – обычно реакция начинается не сразу, но не прекращается и при израсходовании кислоты или щелочи в растворе, реакционный сосуд разогревается, жидкость вспенивается из-за образования объемистого осадка гидроксида.

Благодаря высокой энтальпии образования оксида Al_2O_3 (-1676 кДж/моль) металлический алюминий реагирует с оксидами многих металлов, например:

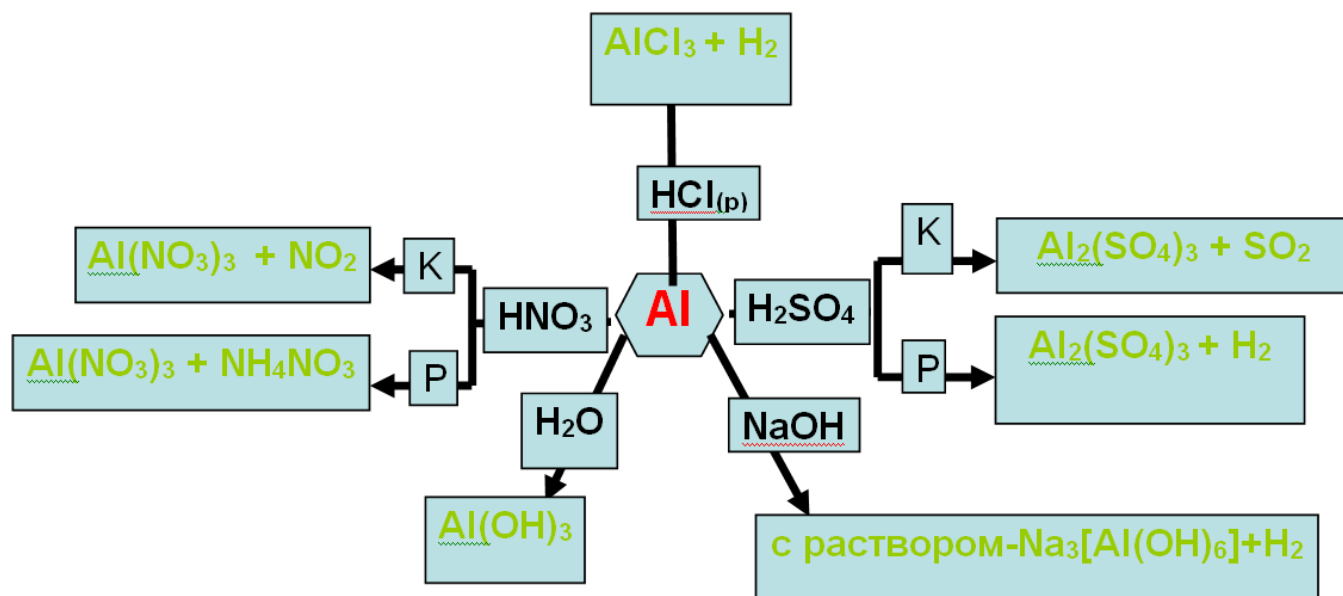


Методом алюмотермии производят хром, ванадий, марганец, другие металлы. В органической химии широко используют в качестве катализаторов галогениды алюминия. Это легколетучие (кроме фторида) соединения (хлорид алюминия возгоняется уже при 180°C), бурно реагирующие с водой, поскольку заменяется окружение атома алюминия:



В парах и органических растворителях хлориды, бромиды и иодиды алюминия существуют в виде димеров с мостиковыми галогенами (см. выше диборан). Одно из

распространенных соединений алюминия – боксит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Растворимость его является функцией pH. При значениях $\text{pH} < 4,5$ в растворе преобладают ионы Al^{3+} , при $\text{pH} 5-6$ в растворе преобладают ионы $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, при $\text{pH} > 7$ в растворе преобладают ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.



Биологическая роль бора и алюминия.

Элементы IIIA группы – микроэлементы и ультрамикроэлементы: концентрация бора и алюминия в человеке не превышает $10^{-5}\%$, а галлия, индия и таллия – еще меньше. При этом алюминий – самый распространенный металл в земной коре (8,13% по массе). Алюминий способствует эпителизации кожи и костных тканей, активизирует ряд пищеварительных ферментов. В ферментативных процессах Al^{3+} может замещать Mg^{2+} и Ca^{2+} . Избыток алюминия тормозит синтез гемоглобина. Суточная потребность в алюминии взрослого человека 30-50 мг. Общее содержание алюминия в суточном смешанном рационе составляет 80 мг. В повседневной жизни мы получаем его в основном из хлебопродуктов. Чай может содержать алюминия от 20 до 200 раз больше, чем вода, на которой он приготовлен. К источникам алюминия относятся вода, атмосферный воздух, лекарственные препараты, алюминиевая посуда (есть данные, что после термической обработки в такой посуде содержание алюминия в пище возрастает), дезодоранты и пр. С водой поступает не более 5 - 8% от суммарно поступающего в организм человека количества алюминия. Совместный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил величину переносимого суточного потребления (ПСП) на уровне 1 мг/кг веса. То есть суточное потребление алюминия взрослым человеком может достигать 60-90 мг, хотя на практике редко превышает 35-49 мг и сильно зависит от индивидуальных особенностей организма и режима питания.

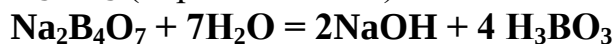
Метаболизм алюминия у человека изучен недостаточно, однако известно, что неорганический алюминий плохо всасывается и большая часть его выводится с мочой. Алюминий обладает низкой токсичностью для лабораторных животных. Тем не менее, отдельные исследования показывают, что токсичность алюминия проявляется во

влиянии на обмен веществ, в особенности минеральный, на функцию нервной системы, в способности действовать непосредственно на клетки – их размножение и рост. Избыток солей алюминия снижает задержку кальция в организме, уменьшает адсорбцию фосфора, одновременно в 10-20 раз увеличивается содержание алюминия в костях, печени, семенниках, мозге и в паращитовидной железе. К важнейшим клиническим проявлениям нейротоксического действия относят нарушение двигательной активности, судороги, снижение или потерю памяти, психопатические реакции. В некоторых исследованиях алюминий связывают с поражениями мозга, характерными для болезни Альцгеймера (в волосах больных наблюдается повышенное содержание алюминия). Однако имеющиеся на данный момент у Всемирной Организации Здравоохранения эпидемиологические и физиологические данные не подтверждают гипотезу о причинной роли алюминия в развитии болезни Альцгеймера. Поэтому ВОЗ не устанавливает величины концентрации алюминия по медицинским показателям, но в то же время наличие в питьевой воде до 0.2 мг/л алюминия обеспечивает компромисс между практикой применения солей алюминия в качестве коагулянтов и органолептическими параметрами питьевой воды.

Фармакопейные препараты, содержащие бор и алюминий. Применение этих соединений в фармации.

Соединения **бора** ядовиты. Избыток ведет к энтериту – угнетение активности адреналина.

H_3BO_3 (борная кислота) и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) – антисептики.



NaBO_2 (натрия метаборат) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (алюминия гидроксид) – входят в состав стоматологических паст-клеев.

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (алюмокалиевые квасцы) и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (жженые квасцы) – вяжущее действие. Квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Кроме того, эти препараты применяют как кровоостанавливающее средство при порезах. Жженые квасцы – в качестве присыпок при потливости ног

$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (8% раствор - Бурова жидкость, алюминия ацетат) – вяжущее.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (белая глина, каолин) – в стоматологии: цементы для временных пломб.

Соединения Ga, In и, в особенности, Tl ядовиты.

ЭЛЕМЕНТЫ IVA ГРУППЫ

Общая характеристика элементов IV А группы на основе их электронной структуры, их характерные степени окисления.

Подгруппа углерода, в которую входят углерод, кремний, германий, олово и свинец, является главной подгруппой 4 группы Периодической системы.

На внешней электронной оболочке атомов этих элементов имеется 4 электрона и их электронную конфигурацию в общем виде можно записать так: ns^2np^2 , где n - это номер периода, в котором расположен химический элемент. При переходе сверху вниз по группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические возрастают, поэтому углерод и кремний - это неметаллы, а олово и свинец проявляет свойства типичных металлов. Образуя ковалентные полярные связи с атомами водорода, С и Si проявляют формальную степень окисления -4, а с более активными неметаллами (N, O, S) и галогенами проявляют степени окисления +2 и +4. При выяснении механизма реакций иногда используют изотоп углерода ^{13}C (метод меченых атомов). Поэтому полезно знать, что распространенность изотопов углерода: ^{12}C - 98.89 % и ^{13}C - 1.11 %. Если ограничиться перечислением изотопов, распространенность которых более 0.01 %, то у кремния таких изотопов 3, у германия - 5, у олова - 10, у свинца 4 стабильных изотопа. При переходе от С к Pb устойчивость соединений со степенью окисления +4 уменьшается, а с +2 - увеличивается. У оксидов ЭО₂ уменьшается кислотный характер, а у оксидов ЭО увеличивается основной характер.

При обычных условиях углерод может существовать в виде двух аллотропных модификаций: алмаза и графита; сверхчистый кристаллический кремний - полупроводник.

В соединениях типа ЭН₄. С увеличением заряда ядра атома Э стабильность гидридов уменьшается.

Свойства	${}_6\text{C}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{32}\text{Ge}$
Атомная масса	12.011	28.086	72.59
Электронная конфигурация*	2s ² 2p ²	3s ² 3p ²	4s ² 4p ²
r (ат), нм	0.077	0.118	0.122
R (иона +2), нм	—	—	0.093
R (иона +4), нм	0.016	0.040	0.053
Энергия ионизации, эВ	11.2604	8.1517	7.900
Относительная электроотрицательность	2.5	1.74	2.02
Возможные степени окисления	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4

% (распространненность в природе)	21.15	10^{-3}	10^{-5} - 10^{-6}
-----------------------------------	-------	-----------	-----------------------

Агрегатное состояние (н. у.)

ТВЕРДЫЕ ВЕЩЕСТВА

Цвет	1. темно-серый 2. бесцветный 3. черный порошок	серебристо-серый с металлическим блеском	серовато-белый
Т пл, С	3547	1410	937
Т кип, С	4827 (субл)	2355	2830
Плотность, г/см ³	1. 2,265 2. 3,515	2,328	5,323

Физические свойства элементов IV А группы.

Аллотропные модификации углерода.

алмаз	графит	карбин	фуллерит
sp ³ -гибридизация, тетраэдрические σ-связи прочные, ковалентные, поэтому очень твердый	sp ² -гибридизация, слоистая структура, большое расстояние и непрочные связи между слоями, поэтому мягкий	sp-гибридизация —C≡C—C≡C— =C=C=C=C= линейный полимер, твердое вещество	состоит из фуллеренов C ₆₀ , C ₇₀ , имеющих форму сферы. Растворим в органических растворителях. Получают при испарении графита в атмосфере гелия



Фуллерен

Химические свойства: Отношение к воде, кислотам, щелочам и неметаллам.

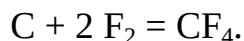
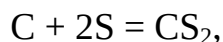
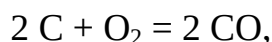
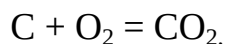
Углерод

Углерод в природе встречается в виде алмаза и графита. В ископаемых углях его содержится: от 92 % - в антраците, до 80 % - в буром угле. В связанном состоянии углерод встречается в карбидах: CaCO₃ мел, известняк и мрамор, MgCO₃·CaCO₃ - доломит,

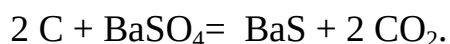
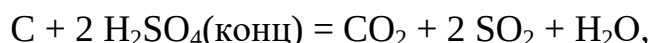
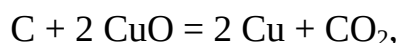
MgCO₃ - магнезит. В воздухе углерод содержится в виде углекислого газа (0.03 % по объему). Содержится углерод и в соединениях, растворенных в морской воде.

Углерод входит в состав растений и животных, содержится в нефти и природном газе.

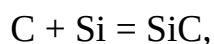
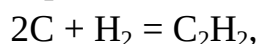
В реакциях с активными неметаллами углерод легко окисляется:



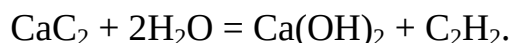
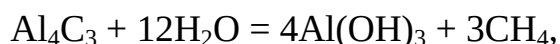
Углерод может проявлять восстановительные свойства и при взаимодействии со сложными веществами:



В реакциях с металлами и менее активными неметаллами углерод - окислитель:



Карбид алюминия является истинным карбидом: всеми четырьмя валентными связями каждый атом углерода связан с атомами металла. Карбид кальция является ацетиленидом, так как между углеродными атомами имеется тройная связь. Поэтому при взаимодействии карбидов алюминия с водой выделяется метан, а при взаимодействии карбида кальция с водой - ацетилен

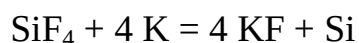


Каменный уголь используется как топливо, применяется для получения синтез-газа. Из графита делают электроды, графитовые стержни используются в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Алмазы используют для изготовления режущих инструментов, абразивов, ограненные алмазы (бриллианты) являются драгоценными камнями.

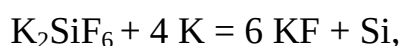
Кремний

Кремний в природе встречается только в связанном виде в форме кремнезема SiO_2 и различных солей кремниевой кислоты (силикатов). Он второй (после кислорода) по распространенности в земной коре химический элемент (27.6 %).

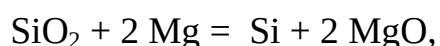
В 1811 г. французы Ж.Л.Гей-Люссак и Л.Ж.Тенер получили буро-коричневое вещество (кремний) по реакции:

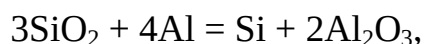


и лишь в 1824 г. швед Й.Берцелиус, получив кремний по реакции:



доказал, что это новый химический элемент. Сейчас кремний получают из кремнезема:

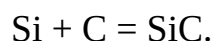
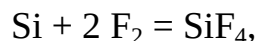
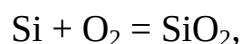




восстанавливая его магнием или углеродом. Получается он и при разложении силана:



В реакциях с неметаллами кремний может окисляться (т.е. Si- восстановитель):

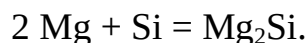


Кремний растворим в щелочах:

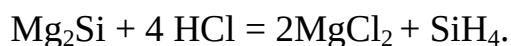


нерастворим в кислотах (кроме плавиковой).

В реакциях с металлами кремний проявляет окислительные свойства:



При разложении соляной кислотой силицида магния получается силан:



Кремний используется для получения многих сплавов на основе железа, меди и алюминия. Добавление кремния в сталь и чугун улучшает их механические свойства. Большие добавки кремния придают сплавам железа кислотоустойчивость. Сверхчистый кремний является полупроводником и используется для изготовления микросхем и в производстве солнечных батарей.

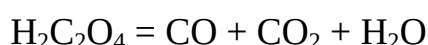
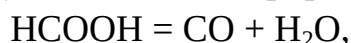
Свойства основных соединений: оксидов, гидроксидов, солей.

Кислородные соединения Углерода. Получение, свойства и применение

Оксиды углерода. Оксид углерода (II) (CO - угарный газ)

CO - ядовитый газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде.

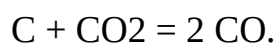
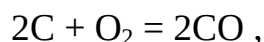
В лаборатории CO получают разложением муравьиной или щавелевой кислоты (в присутствии концентрированной H_2SO_4):



или нагреванием цинковой пыли с карбонатом кальция:

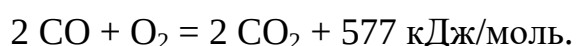


В заводских условиях CO получают, пропуская воздух или углекислый газ через раскаленный уголь:

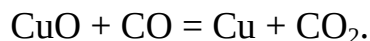
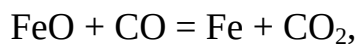


Отравляющее действие угарного газа вызвано тем, что сродство гемоглобина к окиси углерода больше, чем к кислороду. При этом образуется карбоксигемоглобин и тем самым блокируется перенос кислорода в организме.

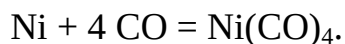
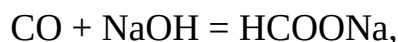
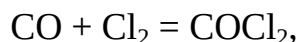
Оксид углерод (II) легко окисляется, на воздухе горит с выделением большого количества тепла:



CO восстанавливает многие металлы из их окислов:



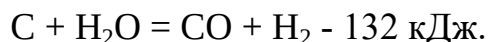
CO легко вступает в реакции присоединения:



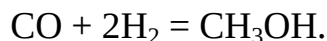
В промышленности часто используют не чистый CO, а различные его смеси с другими газами. Генераторный газ получают при пропускании в шахтной печи через раскаленный уголь воздуха:



Водяной газ получается при пропускании через раскаленный уголь паров воды:



Первая реакция экзотермическая, а вторая идет с поглощением тепла. Если оба процесса чередовать, то удастся поддерживать в печи необходимую температуру. При объединении генераторного и водяного газа получают смешанный газ. Эти газы используют не только как топливо, но и для синтеза, например, метанола:



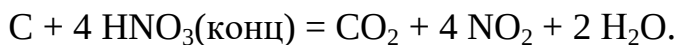
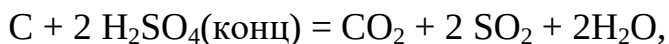
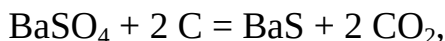
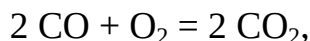
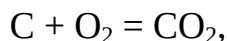
Оксид углерода (IV) (CO_2 - углекислый газ) - бесцветный негорючий газ без запаха. Он выделяется при дыхании животных. Растения поглощают CO_2 и выделяют кислород. В воздухе обычно содержится 0.03 % углекислого газа. Из-за деятельности человека (бесконтрольная вырубка лесов, сжигание все большего количества угля, нефти и газа) содержание CO_2 в атмосфере постепенно увеличивается, что вызывает парниковый эффект и грозит человечеству экологической катастрофой.

Получение

В лаборатории CO_2 получают в аппарате Киппа, действуя соляной кислотой на мрамор:

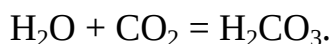


Можно привести много реакций, в результате которых получается CO_2 :

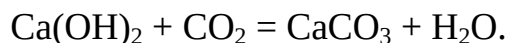
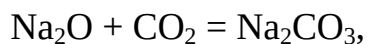


Свойства

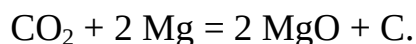
При растворении CO_2 в воде образуется угольная кислота:



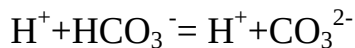
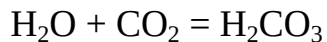
Для CO_2 известны все те реакции, которые характерны для кислотных оксидов:



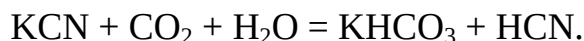
Подожженный Mg продолжает гореть в углекислом газе:



Угольная кислота является слабой двухосновной кислотой:

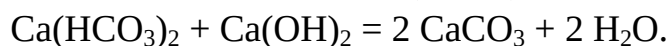
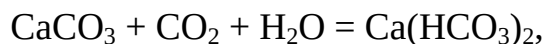


и может вытеснять более слабые кислоты из растворов их солей:



Соли угольной кислоты. Карбонаты и гидрокарбонаты

Общие способы получения солей типичны и для получения солей угольной кислоты:



Карбонаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде и подвержены гидролизу. Все остальные карбонаты практически нерастворимы:



При сравнительно слабом нагревании гидрокарбонаты разлагаются:



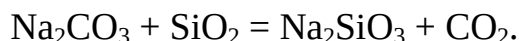
При прокаливании карбонатов получают оксиды металлов и CO_2 :



Карбонаты легко разлагаются более сильными (чем угольная) кислотами:



При прокаливании карбонатов с песком SiO_2 вытесняет более летучий оксид:



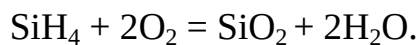
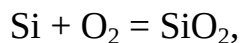
Кислородные соединения кремния. Получение, свойства и применение

Оксиды кремния (IV) (SiO_2)

Кремнезем SiO_2 существует в природе в кристаллической (главным образом кварц) и аморфной (например, опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) формах.

Получение

SiO_2 - кислотный оксид, который может быть получен по реакциям:

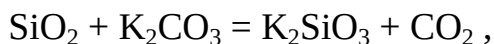
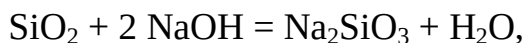


Свойства

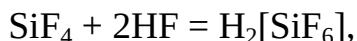
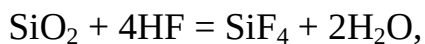
При взаимодействии с металлами или углеродом SiO_2 может восстанавливаться до кремния: $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + 2 \text{MgO}$, $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} = \text{Si} + 2 \text{CO}$

или давать карборунд (SiC) $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} = \text{SiC} + 2 \text{CO}$.

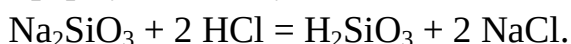
При сплавлении SiO_2 с оксидами металлов, щелочами и некоторыми солями образуются силикаты:



Кислоты не действуют на SiO_2 . Исключением является фтористоводородная кислота:



Кремниевая кислота H_2SiO_3 - самая простая из семейства кремниевых кислот. Ее общая формула $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Она может быть получена из силикатов



При нагревании кремниевая кислота разлагается:



Биологическая роль углерода, кремния, свинца, олова.

Свинец. Биологическая роль свинца изучена весьма слабо, однако в литературе встречаются данные, подтверждающие, что металл жизненно необходим для животных организмов на примере крыс. Животные испытывают недостаток этого элемента при концентрации его в корме менее 0,05-0,5 мг/кг. В небольших количествах он необходим и растениям. Дефицит свинца в растениях возможен при его содержании в надземной части от 2 до 6 мкг/кг сухого вещества.

Повышенный интерес к свинцу вызван его приоритетным положением в ряду основных загрязнителей окружающей природной среды. Металл токсичен для микроорганизмов, растений, животных и людей.

Избыток свинца в растениях, связанный с высокой его концентрацией в почве, ингибирует дыхание и подавляет процесс фотосинтеза, иногда приводит к увеличению содержания кадмия и снижению поступления цинка, кальция, фосфора, серы. Вследствие этого снижается урожайность растений и резко ухудшается качество производимой продукции. Внешние симптомы негативного действия свинца – появление темно-зеленых листьев, скручивание старых листьев, чахлая листва. Устойчивость растений к его избытку неодинаковая: менее устойчивы злаки, более устойчивы бобовые. Поэтому симптомы токсичности у различных культур могут возникнуть при разном валовом содержании свинца в почве - от 100 до 500 мг/кг. Концентрация металла выше 10 мг/кг сух. в-ва является токсичной для большинства культурных растений.

В организм человека свинец в основном поступает через пищеварительный тракт. При токсичных дозах элемент накапливается в почках, печени, селезенке и костных тканях. При свинцовом токсикозе поражаются в первую очередь органы кроветворения (анемия), нервная система (энцефалопатия и нейропатия) и почки (нефропатия). Наиболее восприимчива к свинцу гематопоетическая система, особенно у детей.

Применение углерода, кремния, свинца, олова и их соединений. Фармакопейные препараты, содержащие углерод. Применение этих соединений в фармации

Карбонат натрия Na_2CO_3 (кальцинированная сода) и его кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(кристаллическая сода) используются в стекольной, мыловаренной, целлюлозно-бумажной промышленности. Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 (питьевая сода) применяется в пищевой промышленности и в медицине. Известняк - строительный камень и сырье для производства извести. Известны многие сотни силикатных минералов. Они составляют 75 % массы земной коры. Среди них очень много и алюмосиликатов. Силикаты являются основной составной частью цемента, стекла, бетона и кирпича.

В воде растворимы только силикаты Na и K. Их водные растворы называют "жидким стеклом". При гидролизе эти растворы имеют щелочную реакцию. Они применяются для изготовления кислотоупорного цемента и бетона

C (уголь активированный) – препарат "карболен" применяется в виде порошка и таблеток внутрь при различных желудочно-кишечных заболеваниях, в виде взвеси для дезинфекции кишечника как противобродильное средство, как противоядие при отравлениях алколоидами, животными ядами. Наружно – в качестве присыпок при гнойных язвах, ожогах и пр.

CO_2 (диоксид углерода) – для приготовления минеральной воды.

SiC (карборунд, кремния карбид) – используется для шлифовки стоматологических пломб и пластмассовых протезов.

SiO_2 (кремния оксид) – входит в состав силикатных стоматологических цементах и зубных паст.

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (свинец ацетат) используется как наружное вяжущее антисептическое средство, применяется в виде примочек.

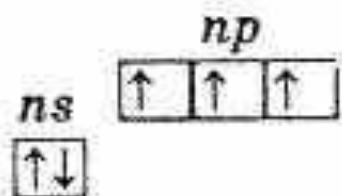
PbO (свинец оксид) входит в состав пластыря, обладает вяжущими и антисептическими свойствами.

ЭЛЕМЕНТЫ VA ГРУППЫ

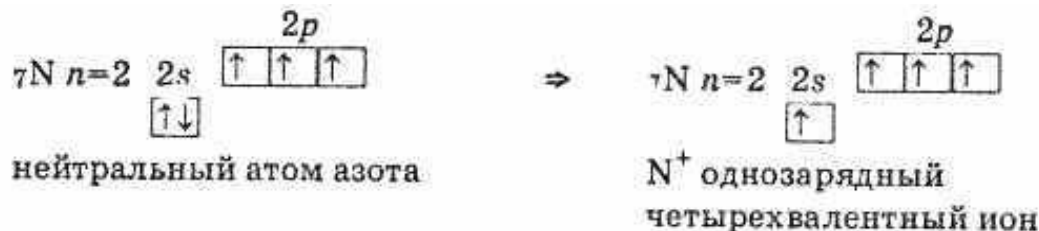
Общая характеристика элементов V A группы на основе их электронной структуры, их характерные степени окисления.

Свойства	${}^7\text{N}$	${}^{15}\text{P}$	${}^{33}\text{As}$
Атомная масса	14.007	30.974	74.922
Электронная конфигурация*	2s ² 2p ³	3s ² 3p ³	4s ² 4p ³
r (ат), нм	0.075	0.106	0.120
R (иона –3), нм	0.148	0.186	0.192
R (иона +3), нм	0.016	0.044	0.058
R (иона +5), нм	0.013	0.017	0.046
Энергия ионизации, эВ	14.5352	10.4867	9.815
Относительная электроотрицательность	3.07	2.10	2.20
Возможные степени окисления	–3, –2, –1, +1, +2, +3, +4, +5	–3, +1, +3, +4, +5	–3, +3, +5
% (распространненность в природе)	3.1	0.95	10 ^{–6}
Агрегатное состояние (н. у.)	газ	Кристаллические в-ва:	кристаллическое в-во
Цвет	бесцветный	белый, красный, черный	Металлоподобное серое
Т пл, С	– 209,71	44,3 410 Под давлением	817
Ткип, С	– 195,6	280	616 (субл)
Плотность, г/см ³	1,2506	1,82 2,20 2,69	5,87

В подгруппу входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут. На внешней оболочке атомов имеется 5 электронов - s²p³ (2 спаренных s-электрона и 3 неспаренных p-электрона)



Особенностью азота является отсутствие d-подуровня. Азот за счет трех неспаренных электронов способен образовывать три связи.



Четвертая связь может возникать по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары s-электронов. Т.е. азот проявляет валентность равную 3 и 4. В атомах фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута имеется d-подуровень и при возбуждении s-электроны могут разъединяться. Поэтому фосфор, мышьяк, сурьма и висмут могут проявлять валентность равную 3 и 5.

Азот проявляет степень окисления -3 (NH_3); -2 (N_2H_4), -1 (NH_2OH), 0 (N_2), +1 (N_2O), +2 (NO), +3 (N_2O_3), +4 (NO_2), +5 (N_2O_5). Фосфор проявляет степени окисления +3 и +5, реже +1 и -3. Для мышьяка, сурьмы и висмута характерны степени окисления +3 и +5, -3.

1. Азот имеет высокую электроотрицательность (3,07), фосфор меньше - 2,1, мышьяк 2,2, сурьма 1,8, висмут 1,67. Азот и фосфор – типичные неметаллы, мышьяк проявляет некоторые металлические свойства, сурьма - значительные металлические свойства, висмут - металл.

2. Основные свойства гидридов наиболее выражены у аммиака, который при взаимодействии с водой образует гидроксид аммония, а в реакциях с кислотами образует соли. Основные свойства PH_3 проявляются только в реакциях образования солей с сильными кислотами. AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 основными свойствами не обладают.

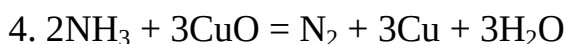
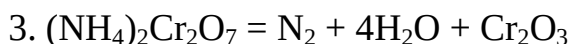
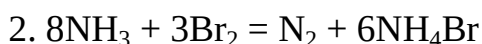
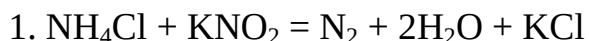
3. С кислородом элементы образуют оксиды типа R_2O_3 и R_2O_5 и соответствующие им кислоты. В пределах группы свойства оксидов и гидроксидов изменяются. Например, N_2O_3 и P_2O_3 - кислотные оксиды, As_2O_3 - амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств, Sb_2O_3 - амфотерный оксид с преобладанием основных свойств, Bi_2O_3 - основной оксид.

Подгруппу азота составляют пять элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Это p-элементы

Физические свойства элементов VA группы.

Азот. Азот самый распространенный газ атмосферы (78 об. %). В земной коре азота мало и большая часть содержится в виде органических соединений, из минералов известны селитры.

Получение азота: в промышленности - сжижением воздуха и его ректификацией.
В лаборатории - нагреванием или окислением соединений азота:



Газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде (до 1.5%). Молекула азота (N_2) необычайно прочна. Длина связи 0,109 нм. Она представлена s- связью и двумя p-связями: $\text{N}\equiv\text{N}$. Для разрыва связей требуются большие затраты энергии - $\Delta H = -946$ кДж/моль. Поэтому молекулярный азот малоактивное вещество, подобное инертным газам. Он не взаимодействует с водой, галогенами, серой, углеродом, фосфором, щелочами, азотной, соляной и серной кислотой. Азот применяется для получения аммиака и создания инертной среды.

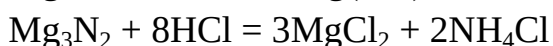
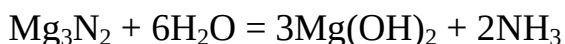
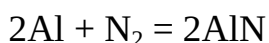
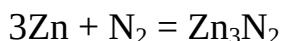
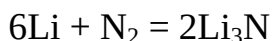
Химические свойства элементов V А группы: отношение к воде, кислотам, щелочам, неметаллам.

А. Свойства основных соединений: оксидов, гидридов, гидроксидов, солей.

1. Взаимодействие с водородом

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta H = -46,2$ кДж/моль (расчет на 1 молекулу аммиака). Реакция катализируется губчатым железом с добавками оксидов калия и алюминия. Она обратима и ее проводят при давлении до 1000 атмосфер. В соответствии с принципом Ле-Шателье это сдвигает равновесие в сторону образования аммиака. Синтез ведут при высокой температуре (500°C), хотя это и способствует разложению аммиака (т.к. прямая реакция экзотермична), однако высокая температура, как и катализатор, повышают скорость реакции, а неблагоприятное действие температуры компенсируется значительным повышением давления.

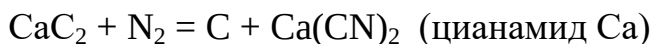
2. Образование нитридов. Литий и цезий образуют нитриды при обычной температуре, другие металлы (Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Cr, Sn) – при нагревании. Нитриды нестойки и легко разрушаются водой и кислотами:



3. Взаимодействие с кислородом происходит при очень высокой температуре



4. При нагревании азота с карбидом кальция или коксом образуется цианамид кальция или дициан:



Б. Аммиак

В аммиаке существуют 3 ковалентные связи между р-электронами азота и s-электронами водорода. Неподеленная пара s-электронов азота в образовании связей не участвует, но может предоставляться для образования донорно-акцепторной связи. Молекула аммиака представляет собой треугольную пирамиду с атомом азота в вершине. Аммиак - бесцветный газ с резким запахом, легче воздуха. Сжигается при температуре -33°C . При 8 атм переходит в жидкость без охлаждения. Аммиак хорошо растворим в воде (700 объемов на 1 объеме воды). 25% раствор называется нашатырным спиртом, аммиачной водой.

В. Химические свойства аммиака

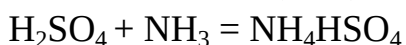
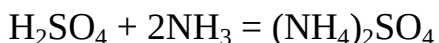
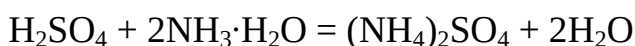
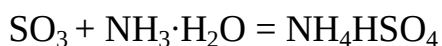
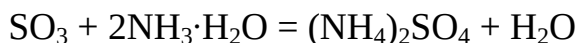
1. Аммиак будучи полярным соединением хорошо растворяется в воде. Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию (окрашивают фенолфталеин и пр.). Это связано с образованием щелочи – гидроксида аммония. Реакция аммиака с водой объясняется образованием донорно- акцепторной связи, за счет неподеленной пары s-электронов азота и вакантной орбитали иона водорода.

Или

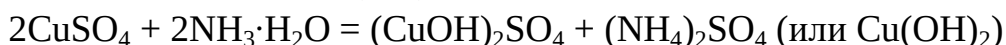
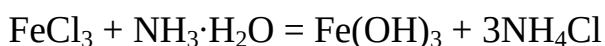
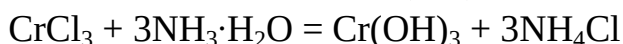
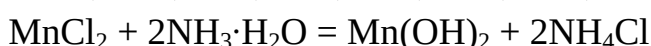


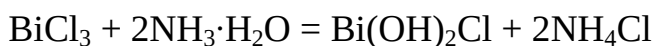
Гидроксид аммония слабое основание, поскольку большая часть Гидроксид аммония слабое основание, поскольку большая часть аммиака находится в форме гидрата ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и только 0,4% его молекул диссоциирует с образованием ионов аммония и гидроксид-ионов. Водный раствор аммиака более правильно называть гидратом аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а не гидроксидом аммония (NH_4OH), тем более что последний присутствует только в виде ионов аммония и гидроксид-ионов. Между свободным аммиаком, его гидратом, ионом аммония и гидроксид-ионом устанавливается подвижное равновесие. Оно смещено в сторону свободного аммиака и аммиак постоянно улетучивается из растворов.

Гидрат аммиака и сам аммиак взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей аммония

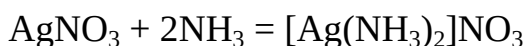


Гидрат аммиака способен вытеснять слабые основания или основные соли из солей Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} .

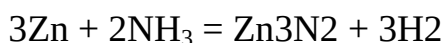
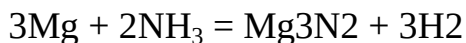
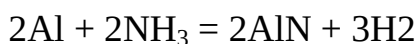
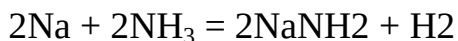




Соли меди(II), цинка(II), серебра(I) растворяются в избытке аммиака с образованием комплексных солей:

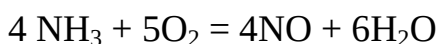
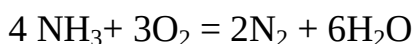


2. Взаимодействие с металлами с образованием амидов или нитридов (все металлы после алюминия дают нитриды). Это кислотные свойства NH_3 .

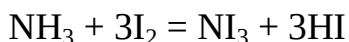


3. Окисление аммиака кислородом. Горению аммиака предшествует термическая диссоциация ($2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$). Водород окисляется до воды, а азот уходит из реакции в виде молекул N_2 . При "мягком" окислении на платине образуется оксид азота(II), что важно для получения азотной кислоты.

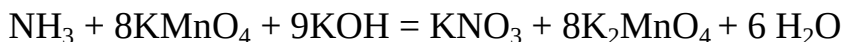
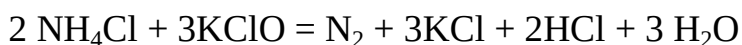
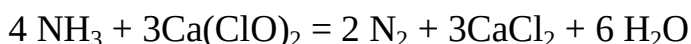
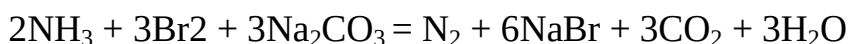
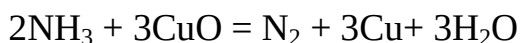
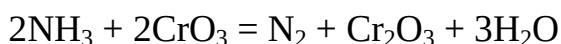
Pt



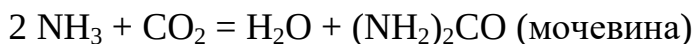
4. Взаимодействие с галогенами. Галогениды азота непрочные соединения, а NI_3 - взрывается даже при прикосновении.



5. Аммиак сильный восстановитель. Окисление аммиака, как правило, идет до молекулярного азота, редко глубже (под влиянием сильных окислителей или в присутствии катализаторов).

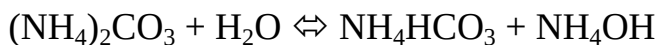


6. Синтез карбамида (идет под высоким давлением)

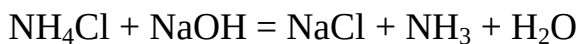


Соли аммония

1. В водных растворах аммонийные соли гидролизуются:



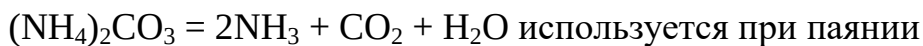
2. Качественной реакцией на ион аммония является вытеснение аммиака из солей аммония. Аммиак определяют по запаху и по посинению влажной лакмусовой бумажки.



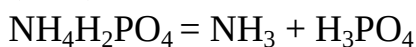
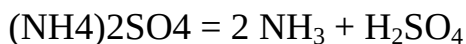
3. Соли аммония термически нестойки. Характер продуктов разложения зависит от аниона соли.

а) если соль аммония образована летучей кислотой, то при нагревании улетучивается как кислота, так и аммиак.

то

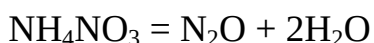


б) если образующаяся кислота нелетуча, то удаляется только аммиак

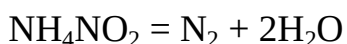


в) если соль аммония имеет анион окислителя, то разложение происходит с одновременным окислением аммиака.

250°



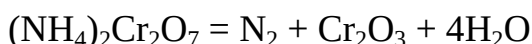
то



500°



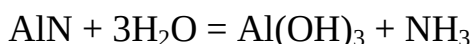
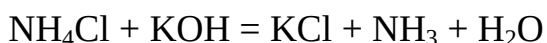
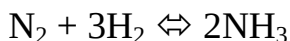
то



Д. Получение и применение аммиака.

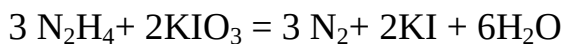
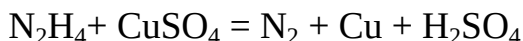
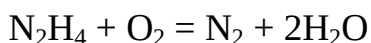
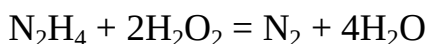
Промышленный способ получения аммиака - синтез из азота и водорода.

Лабораторный - вытеснение аммиака из солей аммония и гидролиз нитридов:



Гидразин (N₂H₄) и гидроксиламин (NH₂OH)

Гидразин более слабое основание, чем аммиак, сильный восстановитель, ракетное топливо.

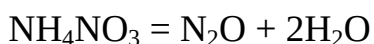


Гидроксиламин также сильный восстановитель.

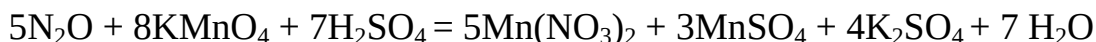
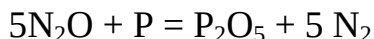
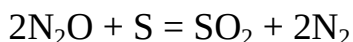


Оксид азота (I) N₂O - закись азота (оксид диазота, «веселящий газ»).

Бесцветный газ с приятным запахом, в воде растворяется незначительно без химического взаимодействия. Имеет наркотическое действие. Получают нагреванием нитрата аммония:

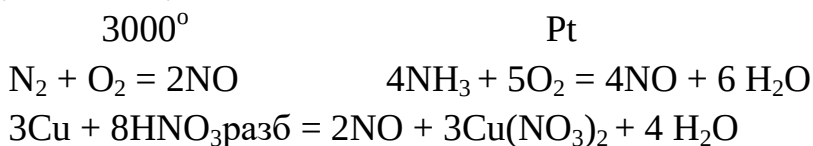


Инди́фферентный оксид - с водой, растворами щелочей, кислотами не реагирует. Имеет небольшие окислительные свойства, но с сильными окислителями ведет себя как восстановитель.

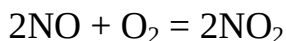


Оксид азота (II) NO - монооксид азота.

Бесцветный газ. С водой и щелочами не реагирует – инди́фферентный оксид. Синтезируется при очень высоких температурах или электрических разрядах. В промышленности получают окислением аммиака, а в лаборатории действием меди на азотную кислоту:



Монооксид азота вступает в реакции присоединения и легко окисляется:



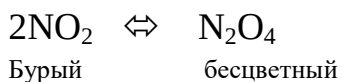
В молекуле NO две ковалентных связи - двухэлектронные и одна трехэлектронная - т.е. 2,5 связи. Оксид азота это устойчивый свободный радикал (имеет парамагнитные свойства).



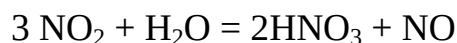
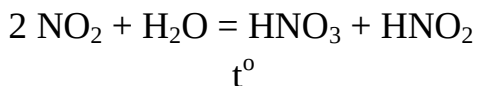
Электронное строение молекулы NO таково:

Оксид азота (IV) - NO₂ - диоксид азота O=N=O

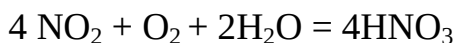
Бурый газ с резким запахом, ядовит, один из загрязнителей атмосферы (**лисий хвост**). Строение молекулы сложное и она имеет один неспаренный электрон, являясь устойчивым свободным радикалом (имеет парамагнитные свойства), легко димеризуется до тетраоксида диазота с диамагнитными свойствами (электроны спарены). При высокой температуре преобладает мономер, при низкой температуре - димер. .



Диоксид азота растворяется в холодной воде с образованием азотной и азотистой кислот, а в щелочах или растворах карбонатов - солей этих кислот. При растворении в горячей воде образуется преимущественно азотная кислота, т.к. азотистая кислота нестойка и разлагается с образованием оксида азота.

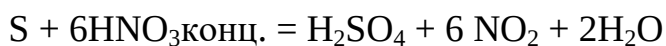
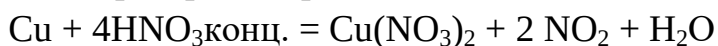


Для избежания потерь NO растворение NO₂ в воде ведут в присутствии кислорода, что дает возможность получать только азотную кислоту:

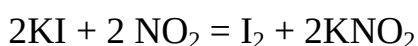
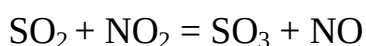
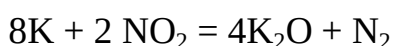
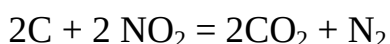
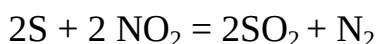
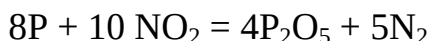


В промышленности NO₂ получают окислением NO: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$

В лаборатории по реакциям:

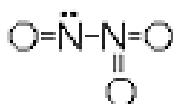


По свойствам NO₂ и N₂O₄ - окислители и используются в ракетном топливе. В атмосфере NO₂ горят многие простые вещества:



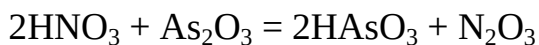
Оксид азота (III) - N₂O₃ (азотистый ангидрид).

При низких температурах (до -10°C) - темносиняя жидкость.

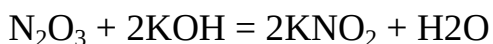


Электронное строение:

Получают по реакциям:

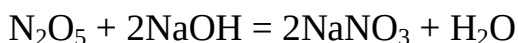
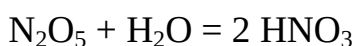
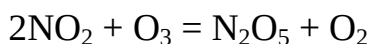
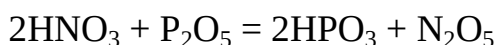


N₂O₃ - ангидрид азотистой кислоты: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$



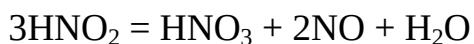
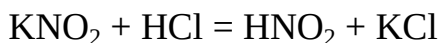
Оксид азота (V) - N₂O₅ (азотный ангидрид).

Белое кристаллическое вещество, гигроскопичное, взрывоопасное. Получают дегидратацией азотной кислоты и окислением диоксида азота озоном. Ангидрид азотной кислоты:

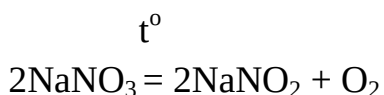


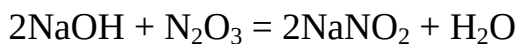
Азотистая кислота - HNO₂

Получают вытеснением сильными кислотами из нитритов. Слабая кислота (α=6,5%). Существует только в растворах, хотя и в них быстро распадается.



Соли азотистой кислоты (нитриты) - более устойчивы их получают пореакциям:

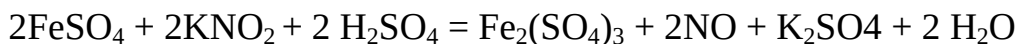
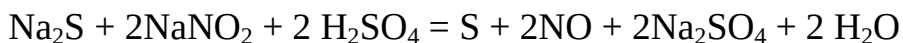
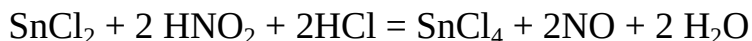
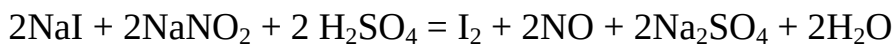
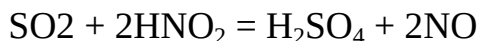
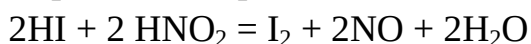




Поскольку азот в HNO_2 и нитритах находится в промежуточной степени окисления, то они проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

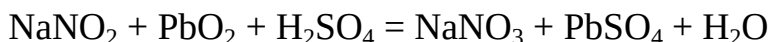
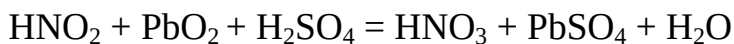
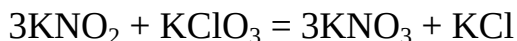
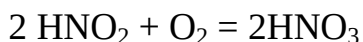
Окислительные свойства нитритов

Переход электронов идет по схеме: $\text{N}^{+3} + 1\text{e}^- = \text{N}^{+2}$ (образуется NO).



Восстановительные свойства нитритов

Под действием сильных окислителей нитриты превращаются в нитраты. Переход электронов идет по схеме: $\text{N}^{+3} - 2\text{e}^- = \text{N}^{+5}$



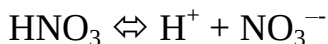
Азотная кислота HNO_3

Дымящая бесцветная жидкость с резким запахом. В воде растворяется без ограничений. В продажу поступает 68% азотная кислота. Валентность азота в кислоте равна 4, степень окисления +5. Обычно она окрашена в желтый цвет за счет диоксида азота, образующегося при разложении:

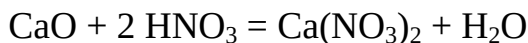
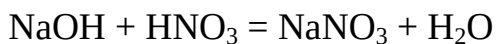


Кислотные свойства азотной кислоты

1. Азотная кислота сильная одноосновная кислота (степень диссоциации 93%).



2. Азотная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами с образованием солей, вытесняет слабые кислоты из их солей.

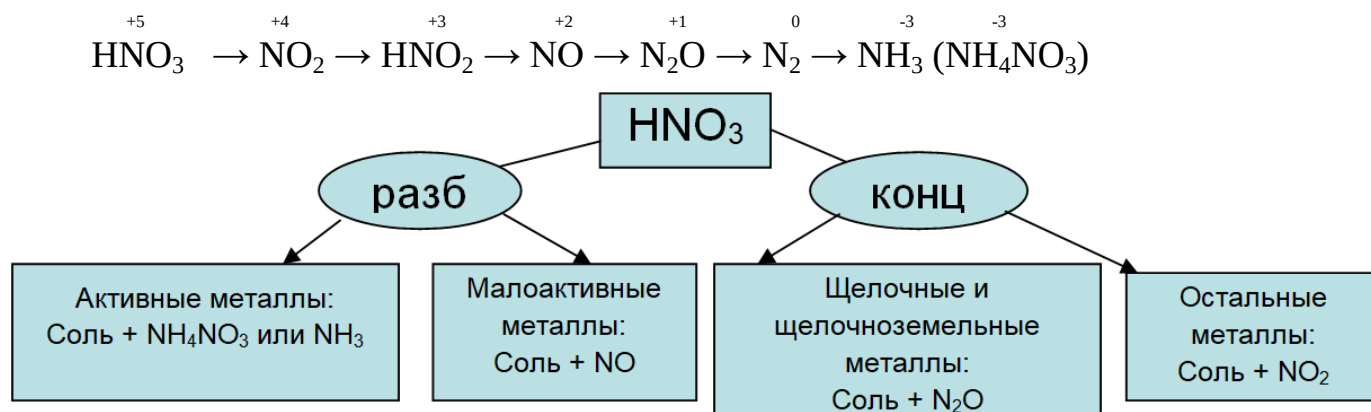


Окислительные свойства азотной кислоты

Азотная кислота – «Царица всех кислот» – сильный окислитель. Например, скипидар загорается в азотной кислоте (качественная реакция).

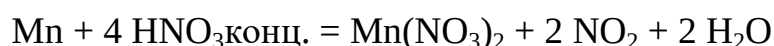
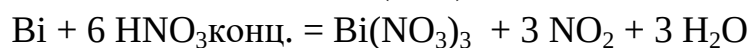
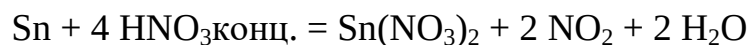
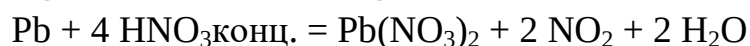
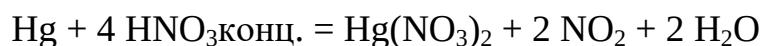
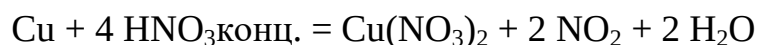
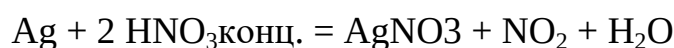
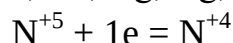
В отличие от кислот-неокислителей, она окисляет металлы без выделения водорода (недавно показано, что магний все же вытесняет небольшие количества

водорода). В зависимости от концентрации азотной кислоты и свойств, реагирующих с ней веществ, температуры, образуются разные продукты восстановления.

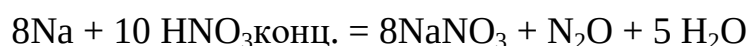


НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ:

Концентрированная азотная кислота (выше 40%) растворяет тяжелые металлы (Pb, Sn, Cu, Ag, Hg, Sb, Bi и др.), восстанавливаясь при этом до NO₂:



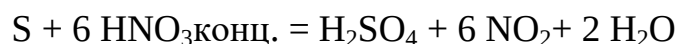
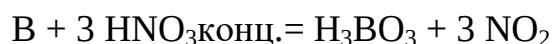
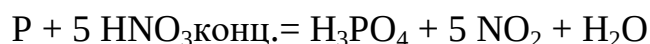
2. HNO₃конц растворяет активные металлы (щелочные, щелочно-земельные) восстанавливаясь до N₂O : $\text{N}^{+5} + 4\text{e} = \text{N}^{+1}$.



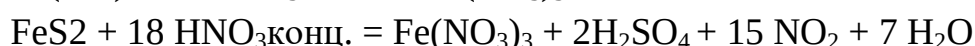
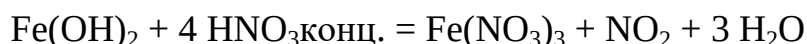
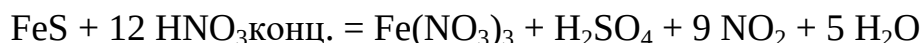
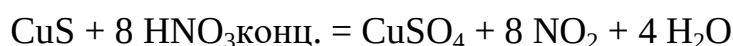
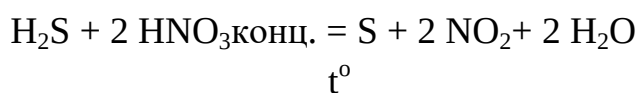
3. HNO₃конц. пассивирует железо, алюминий, хром, не окисляет золото, платину. Ее можно хранить в стальных и алюминиевых цистернах.

4. HNO₃конц окисляет неметаллы и их соединения, соли металлов в низшей степени окисления, восстанавливаясь при этом до NO₂.

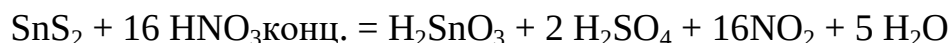
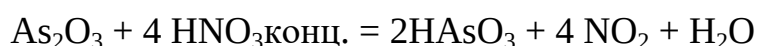
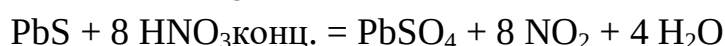
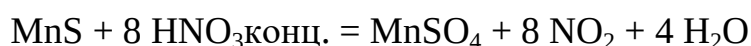
Неметаллы



Сложные вещества

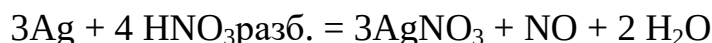


t°

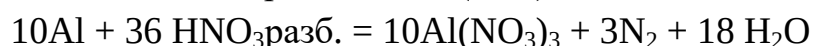
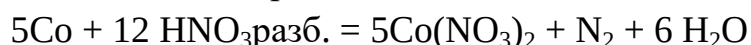
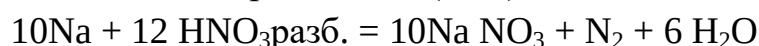
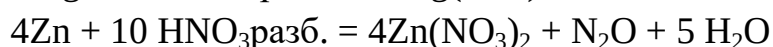
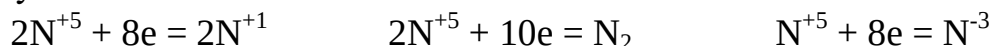


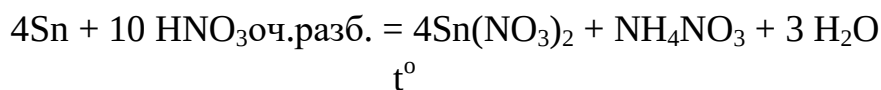
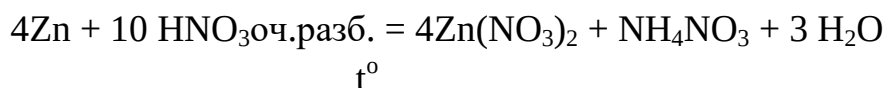
Разведенная азотная кислота (ниже 40%) более сильный окислитель, чем концентрированная азотная кислота и восстанавливается более глубоко (как минимум до NO). Нагревание резко усиливает окислительные свойства азотной кислоты. Золото, платина не взаимодействуют с разбавленной азотной кислотой.

1. Разведенная HNO_3 растворяет тяжелые металлы (Pb, Sn, Cu, Ag, Hg, Sb, Bi и др.), восстанавливаясь при этом до NO: $\text{N}^{+5} + 3\text{e} = \text{N}^{+2}$



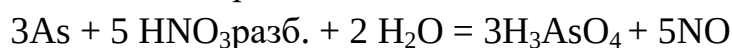
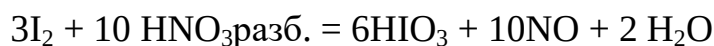
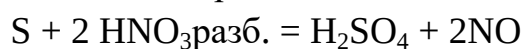
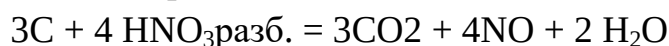
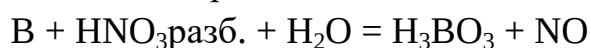
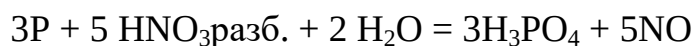
2. Растворяет активные металлы (щелочные, щелочно-земельные) восстанавливаясь до N_2O , N_2 или NH_3 . Глубина восстановления зависит от условий реакции. Чем активнее металл, чем выше температура и степень разбавления кислоты, тем глубже она восстанавливается.



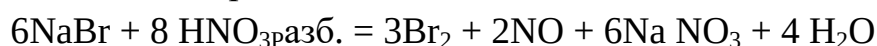
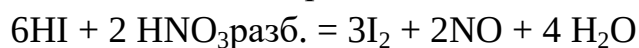
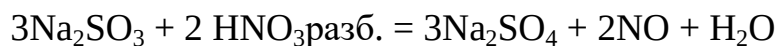
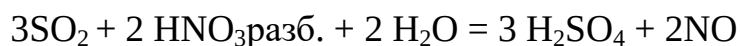
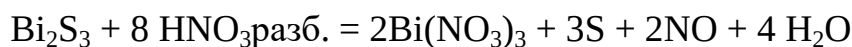
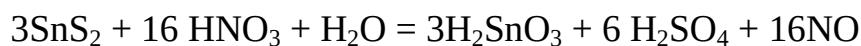
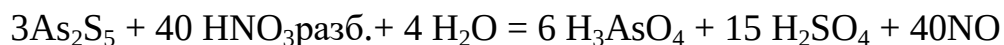
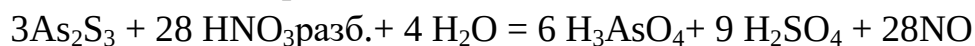
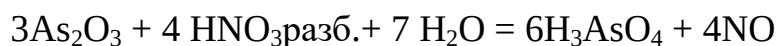
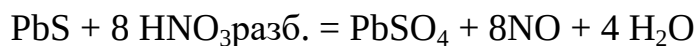
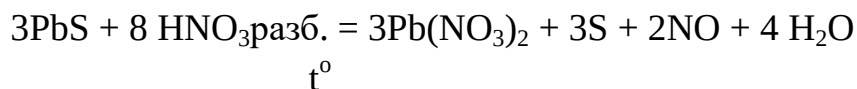
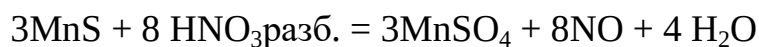
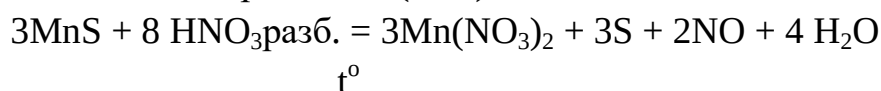
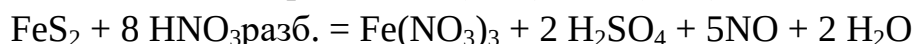
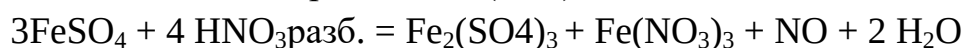
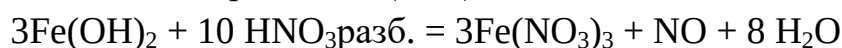
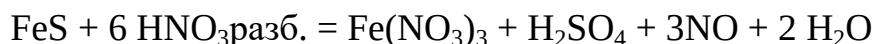
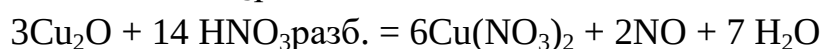
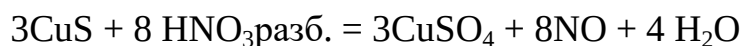
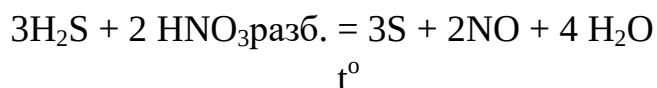


4. Окисляет неметаллы и их соединения, соли металлов в низшей степени окисления, восстанавливаясь до NO.

Неметаллы



Сложные вещества



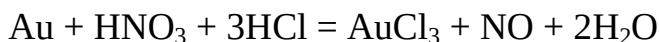


Нитрозилхлорид - NOCl

Образуется при смешивании 3 объемов концентрированной соляной и 1 объема концентрированной азотной кислоты.



Царская водка сильный окислитель (за счет нитрозилхлорида) и способна окислять золото.

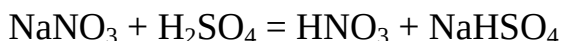


Или



Получение азотной кислоты

1. В лаборатории получают действием серной кислоты на нитраты.

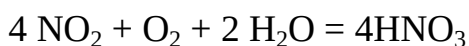
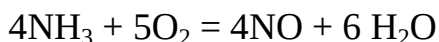


2. Единственным промышленным способом является амиачный, который включает 3 стадии:

а) окисление аммиака

б) окисление монооксида азота

в) растворение диоксида азота в воде в присутствии кислорода.

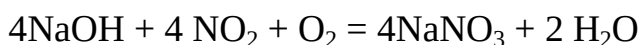
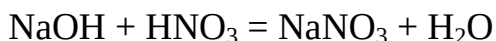


Стадии б) и в) обычно объединяют: $4\text{NO} + 3\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3$

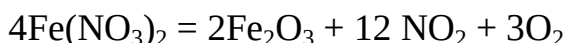
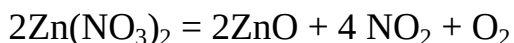
Применяют азотную кислоту для получения азотных удобрений, нитратов, взрывчатых веществ, лекарств, пластмасс, искусственных волокон, лаков, красителей и др.

Нитраты

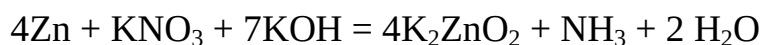
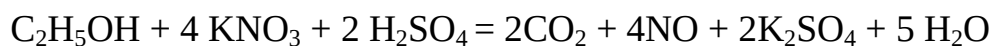
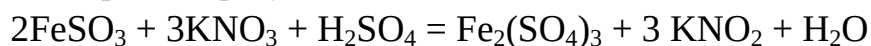
Нитраты хорошо растворимы в воде. Их получают по реакциям:



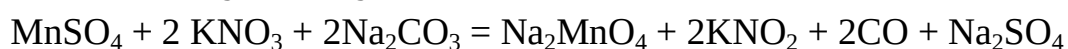
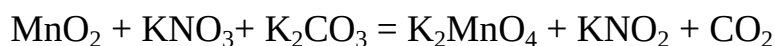
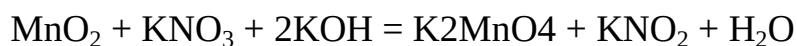
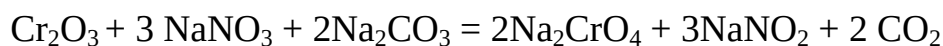
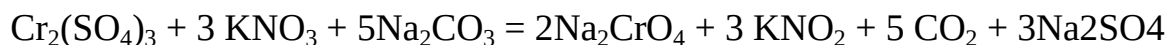
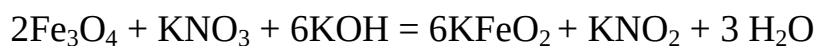
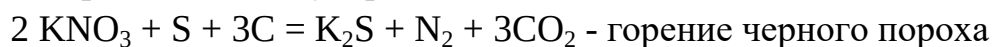
Нитраты при нагревании легко разлагаются: а) нитраты металлов, стоящих в электрохимическом ряду левее магния - с образованием нитритов и кислорода, б) нитраты, металлов, стоящих в ряду от Mg до Cu включительно - с образованием оксида металла, диоксида азота и кислорода в) металлов стоящих после меди - с образованием чистого металла, диоксида азота и кислорода.



Водные растворы нитратов слабые окислители. Их окислительные свойства проявляются в присутствии серной кислоты, которая вытесняет азотную кислоту из нитратов. Поэтому в кислой среде нитраты ведут себя как разбавленная азотная кислота, образуя NO или нитриты. При нагревании с активными металлами в щелочной среде образуется аммиак.



При сплавлении нитраты сильные окислители. Они составная часть окислительных смесей ($\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ или $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Восстановление идет до нитритов, реже до молекулярного азота.



Азотные удобрения:

1. Минеральные: твердые - селитры (нитраты натрия, калия, аммония), мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), жидкие - аммиачная вода, жидкий аммиак.
2. Органические: навоз, компост, птичий помет.
3. Зеленые: растения, содержащие клубеньковые бактерии (бобовые) накапливают в почве азот.

ФОСФОР

Единственный стабильный изотоп — $^{31}_{15}\text{P}$. Существуют искусственные радиоактивные изотопы.

На внешнем уровне атом фосфора имеет 5 электронов - $3s^2 3p^3$, из которых три электрона не спарены. При возбуждении один из s-электронов переходит на d-подуровень. Поэтому фосфор способен образовывать как 3, так и 5 связей. Типичные степени окисления +3, +5 и -3, реже +1.

Важнейшие минералы - фосфорит - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, апатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и гидроксиапатит - $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$.

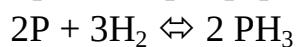
Аллотропические модификации. Белый фосфор — белое кристаллическое вещество, получают охлаждением паров фосфора. Светится в темноте, воспламеняется на воздухе, ядовит. Имеет молекулярную кристаллическую решетку, напоминающую таковую у алмаза, в узлах решетки расположены тетраэдрические молекулы P_4 . Красный фосфор - темно-малиновый порошок, нерастворим в воде, не светится в

темноте, не самовоспламеняется. Имеет полимерное строение - бесконечная цепь молекул P_4 . Получают нагреванием белого фосфора при 400°C . Черный фосфор напоминает графит, имеет слоистую кристаллическую решетку, полупроводник. Получают нагреванием красного фосфора при 200°C под давлением 1200 ат.

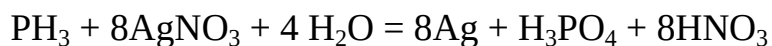
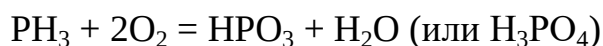
Химические свойства фосфора

Фосфор намного активнее азота, поскольку связи в молекуле P_4 слабее чем тройная связь в молекуле азота. В реакциях с более электроотрицательными неметаллами он проявляет свойства восстановителя, а в реакциях с водородом и металлами – свойства окислителя. Наиболее активен белый фосфор, меньше красный и особенно черный фосфор.

1. Взаимодействие с водородом происходит при высокой температуре и наличии катализаторов, но водородные соединения фосфора чаще получают косвенным путем (растворением фосфора в щелочах, гидролизом фосфидов).



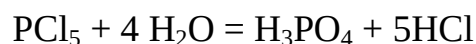
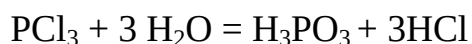
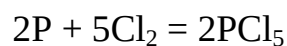
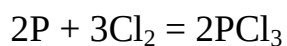
Фосфин очень ядовит, сильный восстановитель. Основные свойства фосфина значительно слабее, чем у аммиака и его водный раствор не меняет цвет индикаторов. Основной характер фосфина проявляется в образовании солей фосфония с сильными кислотами.



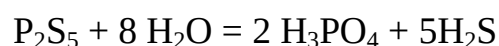
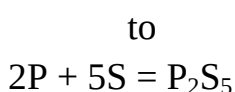
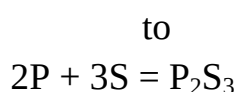
2. Взаимодействие с кислородом. При недостатке кислорода образуется оксид фосфора (III), а при его избытке - оксид фосфора (V). Белый фосфор загорается без поджигания и продолжает гореть под водой. Фосфор используют в поджигательных смесях - напалм и т.д.).



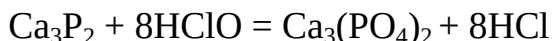
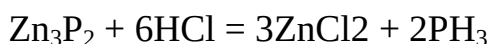
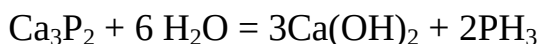
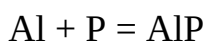
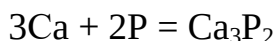
3. Взаимодействие с галогенами. С фтором и хлором реакция идет непосредственно, а с бромом и иодом - при нагревании. Галогениды фосфора гидролитически неустойчивы.



4. Фосфор при нагревании с серой легко реагирует, но не взаимодействует с азотом и углеродом. Сульфиды фосфора гидролитически неустойчивы.

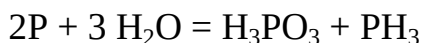
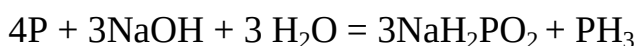


5. Взаимодействие с металлами происходит при нагревании. Фосфиды гидролитически неустойчивы и легко окисляются.

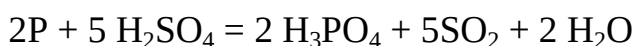
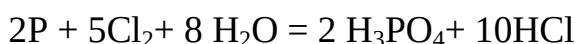
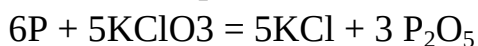
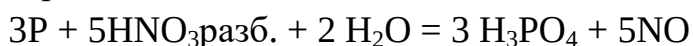


1. Фосфор растворяется в щелочах, образуя фосфин и соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты). В воде растворяется при нагревании с образованием фосфина и фосфористой кислоты:

t°



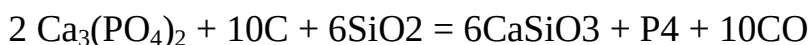
6. Фосфор легко окисляется азотной кислотой и другими окислителями, но не взаимодействует с соляной кислотой, разбавленной серной кислотой.



Получение фосфора

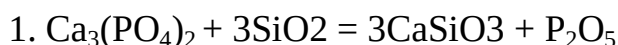
В промышленности фосфор получают нагреванием до 1200°C в электрических печах смеси фосфорита, песка и кокса.

t°



Реакция идет по стадиям:

t°

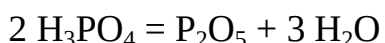


t°

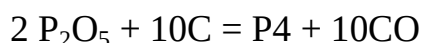


В лаборатории фосфор получают из фосфорной кислоты и фосфата алюминия.

t°



t°



t°

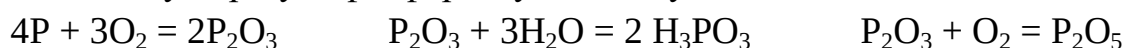


Применение фосфора

1. Производство спичек (красный фосфор)
2. Поджигательные смеси (белый фосфор).
3. Производство фосфорорганических веществ.

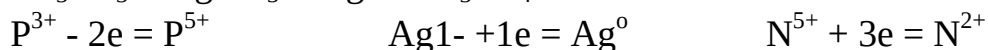
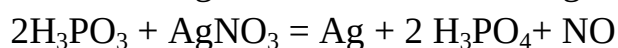
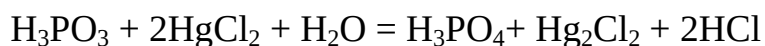
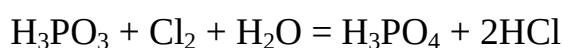
Оксид фосфора (III) - P_2O_3 - фосфористый ангидрид

Белое кристаллическое вещество. Состав оксида соответствует формуле P_4O_6 . Образуется при сжигании фосфора в условиях недостатка кислорода. При растворении в воде на холоду образует фосфористую кислоту, легко окисляется:



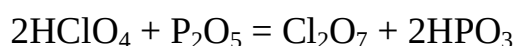
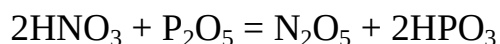
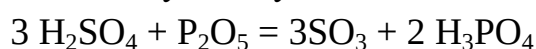
Фосфористая кислота - H_3PO_3

Ведет себя как двухосновная кислота, хотя по эмпирической формуле соответствует трехосновной кислоте. Образует соли - гидрофосфиты и дигидрофосфиты - Na_2HPO_3 , NaH_2PO_3 . Фосфористая кислота и фосфиты сильные восстановители и окисляются до соединений P^{+5}

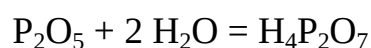
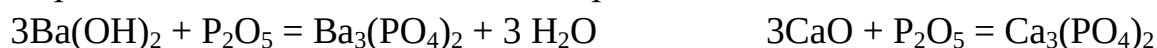


Оксид фосфора (V) - P_2O_5 - фосфорный ангидрид

Твердое белое вещество. Молекула соответствует формуле P_4O_{10} . Кристаллическая решетка тетраэдрического типа, по 4 углам которой расположены атомы фосфора. Фосфорный ангидрид сильно поглощает воду и используется для осушки нейтральных и кислых газов (CO , CO_2 , O_2 , SO_2 , NO , NO_2 , CH_4 , C_2H_2). Он непригоден для осушки NH_3 , HCl , Cl_2 , поскольку реагирует с ними. P_2O_5 связывает не только свободную воду, но и отнимает ее у соединений.

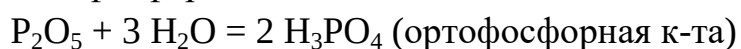


P_2O_5 кислотный оксид: в реакциях со щелочами и основными оксидами образует соли, а при взаимодействии с водой дает три кислоты:



метафосфорная к-та

пирофосфорная к-та



При нагревании ортофосфорной кислоты происходит обратный процесс - дегидратация. Вначале образуется пирофосфорная кислота, а затем и метафосфорная кислота. Превратить метафосфорную кислоту в оксид фосфора нагреванием не удастся.

250°

400°



Фосфорные кислоты это белые твердые кристаллические вещества, хорошо растворяются в воде.

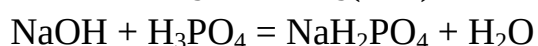
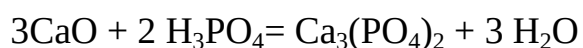
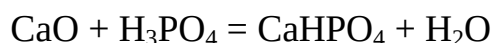
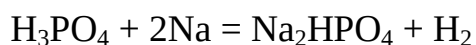
Ортофосфорная (фосфорная) кислота

Твердое кристаллическое вещество, в продажу поступает 85% раствор - сиропоподобная жидкость. Пространственное строение кристаллической фосфорной кислоты тетраэдрическое с атомом фосфора в центре.

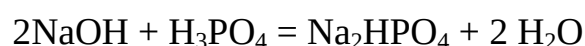
1. Трехосновная кислота. Диссоциация легче всего идет по 1-ой ступени, диссоциация по 2-ой и 3-ей ступени прогрессивно ослабляется:



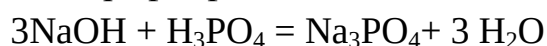
2. Фосфорная кислота не имеет окислительных свойств. Она растворяет активные металлы с выделением водорода, взаимодействует с основными оксидами и основаниями. Образует соли с различной степенью замещенности атомов водорода. Вытесняет более слабые кислоты из их солей.



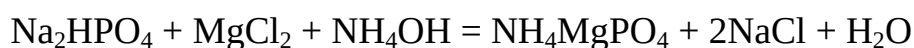
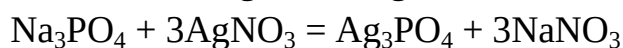
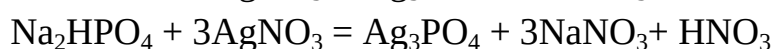
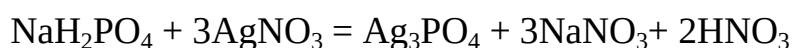
дигидрофосфат Na



гидрофосфат Na



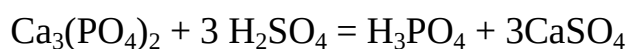
Качественной реакцией на фосфорную кислоту и фосфат-ионы HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} является образование нерастворимых осадков фосфата серебра, осадков аммоний-магниевых или аммоний-кальциевых солей.



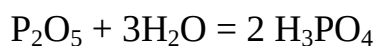
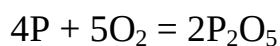
Получение фосфорной кислоты

1. Гидролитический способ. Фосфаты нагревают с сильной кислотой (однако кислота получается сильно загрязненной и идет только на удобрения):

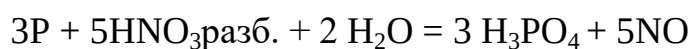
то



2. Пиролитический способ - получают чистую кислоту. Вначале получают фосфор, затем его сжигают, а фосфорный ангидрид растворяют в воде:

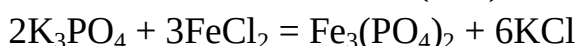
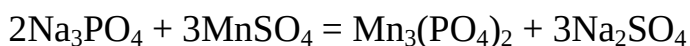


3. В лаборатории фосфорную кислоту получают окислением фосфора азотной кислотой:

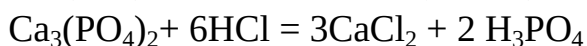
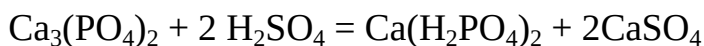


Соли фосфорной кислоты (фосфаты)

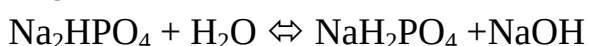
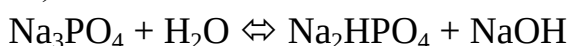
1. Фосфаты и гидрофосфаты большинства металлов плохо растворимы. В воде растворяются только фосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов и аммония (Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Na_2HPO_4 , K_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$).



2. Дигидрофосфаты хорошо растворимы в воде. Плохо растворимые фосфаты и гидрофосфаты можно перевести в растворимые дигидрофосфаты, обрабатывая эти соли рассчитанными количествами кислоты (при избытке кислоты вытесняется фосфорная кислота).



3. Фосфаты в водных растворах частично гидролизуются (в основном по первой ступени).



4. Фосфаты очень стойки к нагреванию и плавятся без разложения. Гидрофосфаты при нагревании превращаются в пирофосфаты, а дигидрофосфаты - в метафосфаты.

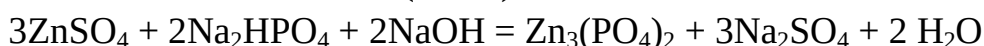
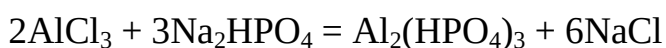
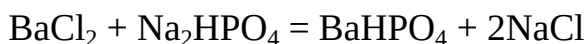
t°



t°



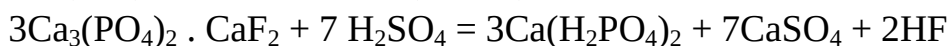
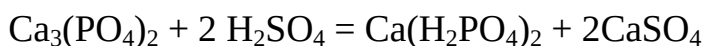
5. Гидрофосфат натрия используется в аналитической практике как осадитель ионов металлов. В осадок обычно выпадают гидрофосфаты металлов, а в присутствии щелочи - фосфаты.



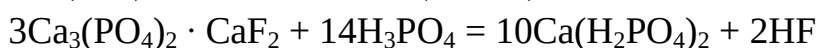
Фосфорные удобрения

1. Фосфоритная мука - получают помолом фосфоритов - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Из-за плохой растворимости фосфоритная мука усваивается только на сильнокислых почвах.

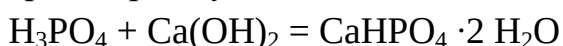
2. Простой суперфосфат. Получают обработкой фосфоритов или апатитов серной кислотой на холоду, которая переводит фосфат кальция в растворимый и легкоусвояемый дигидрофосфат кальция. Однако простой суперфосфат содержит балласт CaSO_4 , который засоляет почву.



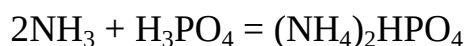
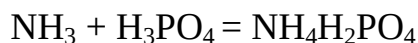
3. Двойной суперфосфат. Получают обработкой фосфоритов и апатитов фосфорной кислотой. Очень ценное удобрение.



4. Преципитат. Получают действием гашеной извести на фосфорную кислоту. Плохо растворим, усваивается только на кислых почвах.



5. Аммофос и диаммофос. Получают действием аммиака на фосфорную кислоту. Ценное удобрение - содержит 2 питательных элемента - азот и фосфор.

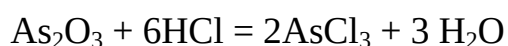
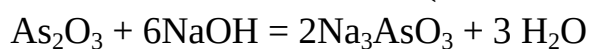
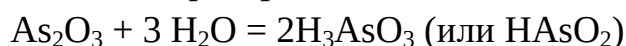


6. Нитрофоска - получают сплавлением диаммофоса - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, селитры - NH_4NO_3 и хлорида калия - KCl .

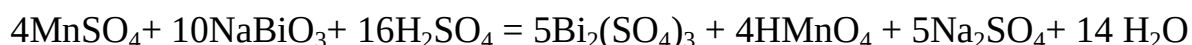
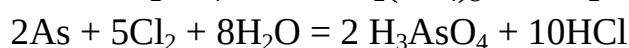
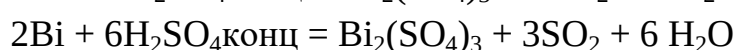
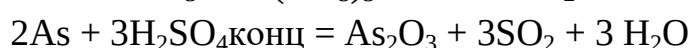
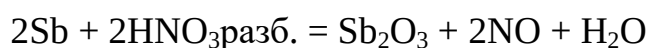
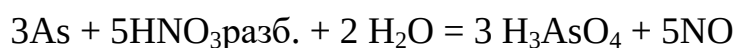
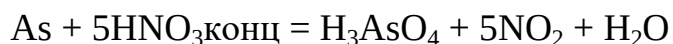
МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ

Характерные степени окисления: +3, +5 и -3. С водородом образуют гидриды - AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 , а с металлами - соединения, подобные фосфидам: Ca_3As_2 , Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 . С кислородом образуют оксиды со степенью окисления +3 и +5: As_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , Bi_2O_3 (Bi_2O_5 – не известен).

As_2O_3 - амфотерный оксид:



Sb_2O_3 имеет амфотерные свойства (ему соответствует амфотерный гидроксид H_3SbO_3), а **Bi_2O_3** проявляет только основные свойства и ему соответствует основание - $\text{Bi}(\text{OH})_3$. As_2O_5 - кислотный оксид (ему соответствует кислота - H_3AsO_4 , которая по свойствам напоминает ортофосфорную кислоту). Мышьяк, сурьма и висмут и соединения со степенью окисления +3 - восстановители. Соединения Bi^{+5} - окислители.



Биологическая роль элементов V А группы.

В человеке 3,1 % азота, 0,95% фосфора, 10–6% мышьяка. Азот входит в белки, ДНК, витамины, гормоны. Фосфор содержится в нуклеиновых кислотах, АТФ, костях и зубах. В крови работает фосфатная буферная система. Мышьяк содержится в мозговой ткани и в мышцах, накапливается в волосах. для взрослого), напоминающим по вкусу поваренную соль. Нитриты окисляют аминогруппы нуклеиновых оснований и железо гемоглобина. Человек в сутки получает с пищей около 400 мг **нитрат**-она, что сопоставимо с количеством нитрата, производимого организмом при окислении

NO. NO важно для передачи сигнала между нервными клетками в мозге, NO участвует в защите от бактериальной инфекции и паразитов, NO выделяется в больших количествах при воспалении, что может быть использовано в целях диагностики.

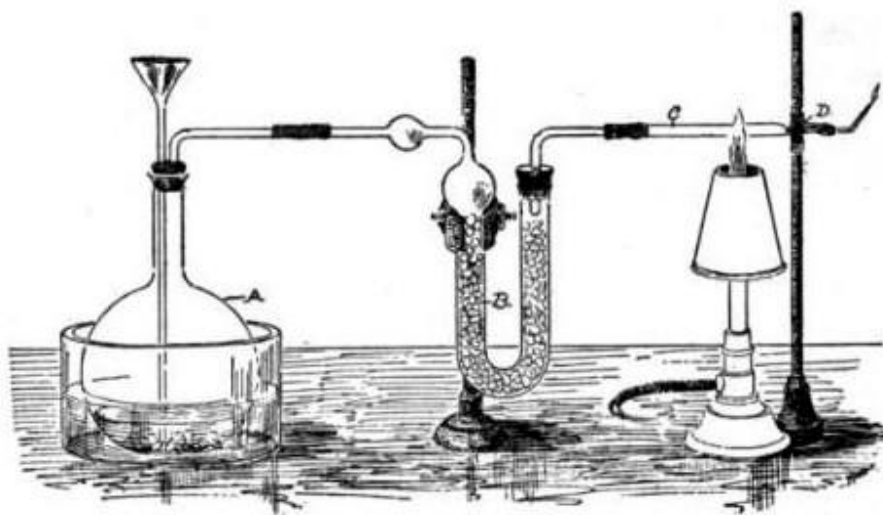
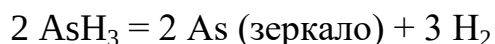
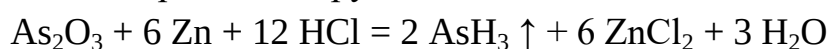
Поэтому нельзя однозначно считать нитраты ядом. Нитраты опасны только при чрезмерных однократных дозах.

Боевые отравляющие вещества (ОВ) – производные фосфоновой кислоты.

В 1952 г. были синтезированы наиболее ядовитые из нервно-паралитических ОВ – фосфорилтиохолины, названные V-газами. Самый ядовитый из них – O-этиловый-S-(N,N-диизопропиламино)этиловый эфир метилфосфоновой кислоты или VX: Попадание на кожу даже одной мельчайшей капельки (около 3 мг) VX смертельно. В быту используются аналоги зарина и VX – дезактиваторы холинэстеразы насекомых. Наиболее известны дихлофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_2=\text{CHO}-$), хлорофос ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3\text{O}-$; $X = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{O}-$) и карбофос. ПДК паров дихлофоса $0,2 \text{ мг/м}^3$, смертельная доза (для крыс) 50 мг/кг . Для хлорофоса и карбофоса ПДК $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Смертельная доза **оксидов мышьяка**, арсенидов и арсенатов для человека $0,06-0,2 \text{ г}$. Для алкоголиков требуются меньшие дозы. При хроническом действии все соединения мышьяка – сильные канцерогены.

В то же время в некоторых местностях традиционно употребляют в пищу As_2O_3 – до $300-400 \text{ мг (!)}$ в день. В судебной медицине используется реакция Марша, она обеспечивает предел обнаружения $7 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ мышьяка:



Фармакопейные препараты, содержащие азот и мышьяк. Применение этих соединений в фармации. NH_4OH (10%) (**нашатырь**) – для вывода из обморочного состояния.

NH_4Cl (**аммоний хлорид**) – мочегонное средство, эффективное средство против зашлачивания крови.

N_2O (**азота оксид, веселящий газ**) – используется для наркоза.

Органические нитраты (нитроглицерин) применяются для профилактики ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии.

H_3PO_4 , AlPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ – входят в состав цемента для стоматологии.

As_2O_3 (**мышьяковистый ангидрид, белый мышьяк**) применяется внутрь при малокровии, снаружи – в зубохирургической практике для умерщвления зубных нервов, а также при кожных заболеваниях.

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**динатриевая соль мышьяковой кислоты**) применяется чаще для подкожных инъекций в виде 1% водного раствора при нервных расстройствах и при малокровии.

Sb_2S_5 (сурьма пятисерная) применяется в порошках или таблетках как отхаркивающее средство.

$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (**висмут основной азотнокислый**) применяют внутрь при желудочно-кишечных заболеваниях, наружно – в мазях и пастах, а также присыпках при воспалительных заболеваниях кожи и слизистых оболочек (дерматиты, экземы, язвы и т.д.)